

JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS

A JOURNAL ON METALLURGY, CERAMICS AND SOLID
STATE PHYSICS IN THE NUCLEAR ENERGY INDUSTRY

EDITORS:

R. W. CAHN - BIRMINGHAM, ENGLAND - J. P. HOWE - ITHACA, U.S.A.
P. LACOMBE - PARIS, FRANCE - S. T. KONOBEEVSKI - MOSCOW, U.S.S.R.

CONTENTS

ERICH GEBHARDT, HANS-DIETER SEGHEZZI und WOLFGANG DÜRRSCHNABEL, Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. I Der elektrische Wider- stand von Sauerstoffhaltigem Zirkonium	241
ERICH GEBHARDT, HANS-DIETER SEGHEZZI und WOLFGANG DÜRRSCHNABEL, Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. II Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion zwischen Zirkonium und Sauerstoff, sowie über die Konstitution des Systems Zirkonium-Sauerstoff	255
ERICH GEBHARDT, HANS-DIETER SEGHEZZI und WOLFGANG DÜRRSCHNABEL, Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. III Über das Rekristalli- sationsverhalten von Zirkoniumdrähten	269
R. K. HART and W. E. RUTHER, The morphology of surface reaction products on aluminum	272
DAVID KRAMER, Finely dispersed phases in uranium-molybdenum ternary alloys	281
J. B. RICH, G. P. WALTERS and R. S. BARNES, The mechanical properties of some highly irradiated beryllium	287
R. H. JOHNSON and R. W. K. HONEYCOMBE, The structure and heat treatment of some thorium-zirconium alloys	295
E. S. FISHER and C. J. RENKEN, Adiabatic elastic moduli of single crystal alpha zirconium	311
GÜNTER PETZOW, SIEGFRIED STEEB und IRMGARD ELLINGHAUS, Das System $ZrAl_2-UAl_2$	316
J. BARTA, G. BRIGGS and J. WHITE, Phase diagrams of uranium monocarbide- transition metal systems	322
J. BEAUDIER, G. DONZE et G. CABANE, Conservation de germes de phase α en phase β dans l'uranium faiblement allié	325

Continued on page 3 cover



NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY - AMSTERDAM

DES MATERIAUX NUCLEAIRES

LAST NUMBER OF THIS VOLUME

EDITORIAL ADVISORY BOARD — CONSEIL DES REDACTEURS

S. AAS (Kjeller, Norway)
 P. ALBERT (Vitry, France)
 K. F. ALDER (Lucas Heights, Australia)
 G. W. ARDLEY (Whetstone, U.K.)
 D. S. BILLINGTON (Oak Ridge, U.S.A.)
 J. E. BURKE (Schenectady, U.S.A.)
 J. J. CADWELL (Richland, U.S.A.)
 R. CAILLAT (Saclay, France)
 G. CHAUDRON (Vitry, France)
 H. CHISWIK (Argonne, U.S.A.)
 A. T. CHURCHMAN (Bristol, U.K.)
 A. S. COFFINBERRY (Los Alamos, U.S.A.)
 A. H. COTTRELL (Cambridge, U.K.)
 R. L. CUNNINGHAM (Ottawa, Canada)
 C. DECROLY (Bruxelles, Belgium)
 M. D'HONT (Mol, Belgium)
 J. D. FAST (Eindhoven, Netherlands)
 H. M. FINNISTON (Newcastle, U.K.)
 J. FRIEDEL (Paris, France)

E. GEBHARDT (Stuttgart, Germany)
 E. GRISON (Saclay, France)
 R. R. HASIGUTI (Tokyo, Japan)
 J. HERENGUEL (Antony, France)
 L. K. JETTER (Oak Ridge, U.S.A.)
 K. LÜCKE (Aachen, Germany)
 B. LUSTMAN (Pittsburg, U.S.A.)
 B. MADDIN (Philadelphia, U.S.A.)
 A. MERLINI (Milan, Italy)
 P. MURRAY (Harwell, U.K.)
 R. MYERS (Sydney, Australia)
 G. ÖSTBERG (Stockholm, Sweden)
 E. C. W. PERRYMAN (Culcheth, U.K.)
 J. A. L. ROBERTSON (Chalk River, Canada)
 J. A. SABATO (Buenos Aires, Argentina)
 K. TANGRI (Bombay, India)
 J. TERRAZA (Madrid, Spain)
 P. VACHET (Paris, France)
 J. WILLIAMS (Harwell, U.K.)

Papers or letters should be sent to one of the Editors,

R. W. CAHN (Dept. of Metallurgy, University of Birmingham, Birmingham 15, England)
 J. P. HOWE (Nuclear Reactor Laboratory, Cornell University, Ithaca, N.Y., U.S.A.)
 P. LACOMBE (Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines, Blvd. St. Michel 60, Paris VI, France)
 S. T. KONOBEVSKI (U.S.S.R. Academy of Sciences, Leninsky Prospekt 14, Moscow V-71, U.S.S.R.)

either directly or through a member of the Editorial Advisory Board.

Papers or letters should be written in English, French or German; papers should have a summary in the appropriate language. Translations of the summary into the two other languages and in Russian will be added by the Editors.

Instructions to contributors will be found in Vol. 1, No. 1 (pp. 111-112).

Books for review should be sent to one of the Editors.

The subscription price of a volume of 360 pages is Gld. 68.50 per volume, post-free.

Subscriptions should be sent to the publishers, North-Holland Publishing Company, P.O. Box 103, Amsterdam or to any subscription-agent.

Les articles ou les lettres devront être envoyés à un des Rédacteurs-en-chef,

R. W. CAHN (Dept. of Metallurgy, University of Birmingham, Birmingham 15, England)
 J. P. HOWE (Nuclear Reactor Laboratory, Cornell University, Ithaca, N.Y., U.S.A.)
 P. LACOMBE (Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines, 60 Bd. St. Michel, Paris VI, France)
 S. T. KONOBEVSKI (Académie des Sciences de l'U.S.S.R., Leninsky Prospekt 14, Moscow V-71, U.S.S.R.)

ou directement ou par un membre du Conseil des Rédacteurs.

Les articles ou les lettres devront être rédigés en anglais, français ou allemand, les articles avec un résumé dans la langue correspondante. Les traductions du résumé dans les deux autres langues et en russe seront ajoutées par les Rédacteurs-en-chef.

Les instructions aux auteurs se trouvent dans le Vol. 1, No. 2 (pp. 211-212).

Les livres (exemplaires de presse) devront être envoyés à un des Rédacteurs-en-chef.

Prix de souscription par volume d'environ 360 pages: Gld. 68.50, franco.

Les abonnements devront être envoyés aux éditeurs, North-Holland Publishing Company, P.O. Box 103, Amsterdam, ou à votre librairie.

No part of this issue may be reproduced in any form, by print, photoprint, microfilm or any other means without written permission from the publisher. Reprints, photoprints or microfilms are obtainable at cost from the publisher.

UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM ZIRKONIUM-SAUERSTOFF

TEIL 1

DER ELEKTRISCHE WIDERSTAND VON SAUERSTOFFHALTIGEM ZIRKONIUM†

ERICH GEBHARDT, HANS-DIETER SEGHEZZI und WOLFGANG DÜRRSCHNABEL

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Deutsche Bundesrepublik

Eingegangen am 23. Februar 1961

Es wurde die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Zirkonium-Sauerstoff-Mischkristallen untersucht. Die Messungen wurden an drahtförmigen Proben durchgeführt, welche bei Temperaturen zwischen 1600 und 2030° K und bei einem Druck von $1,5 \times 10^{-3}$ Torr begast worden waren. Derartige Proben wurden sodann zwischen Raumtemperatur und 2030° K im gesamten Existenzbereich des metallischen Mischkristalls (0 bis etwa 30 At % Sauerstoff) untersucht. Dabei ergab sich, dass die sauerstoffhaltige β -Zirkonium-Phase eine normale Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes aufweist und dass die Matthiesen'sche Regel für diese Kristallart erfüllt ist. Dagegen trat bei stark sauerstoffhaltigen α -Zirkonium-Mischkristallen eine unerwartete Temperaturabhängigkeit des Widerstandes auf, wobei die Matthiesen'sche Regel nicht gültig war. Es wurde gefunden, dass gelöster Sauerstoff die Steigung der Widerstand-Temperatur-Kurven vermindert und dass oberhalb einer bestimmten Grenztemperatur ein negativer Temperaturkoeffizient auftritt. Diese Grenztemperatur ist vom Sauerstoffgehalt abhängig und liegt beispielsweise für α -Zirkonium mit 18 At % Sauerstoff bei etwa 550° K.

dependence and that Matthiesen's Rule is obeyed by this phase. On the other hand, the more highly oxygenated α zirconium solid solution showed an unexpected temperature dependence of resistivity, and Matthiesen's Rule was not obeyed. It was found that dissolved oxygen reduces the slope of the resistivity-temperature curves and that a negative temperature coefficient arises above a definite critical temperature. This critical temperature is a function of oxygen content; for α zirconium containing, for instance, 18 at % oxygen it is about 550° K.

La variation en fonction de la température de la résistivité a été mesurée pour les solutions solides zirconium-oxygène. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons sous forme de fils qui ont été chargés en gaz à des températures comprises entre 1600° et 2030° K et sous une pression de $1,5 \times 10^{-3}$ Torr. Les mêmes échantillons furent ensuite étudiés entre la température ambiante et 2030° K dans le même domaine d'existence de la solution solide métallique (de 0 à environ 30 at % d'oxygène). Les résultats montrent que la phase zirconium β -oxygène présente une loi normale de variation de la résistivité en fonction de la température et que la loi de Matthiesen est remplie pour ce type d'alliages. Par contre il apparaît pour les solutions solides zirconium α -oxygène à forte teneur en oxygène une loi de variation de la résistivité en fonction de la température inattendue, de telle sorte que loi de Matthiesen n'est plus valable. On a trouvé que l'oxygène dissous abaisse les courbes résistance-température et qu'au-dessus d'une température limite déterminée le coefficient de température devient négatif. Cette température limite dépend de la teneur en oxygène: elle est par exemple d'environ 550° K pour le zirconium α contenant 18 at % d'oxygène.

The temperature dependence of the resistivity of zirconium-oxygen solid solutions has been investigated. Measurements were made on specimens, in the form of wires, which had been loaded with oxygen at a pressure of 1.5×10^{-3} mm of mercury and at temperatures in the range 1600-2030° K. Specimens thus prepared were then investigated between room temperature and 2030° K throughout the stability range of the metallic solid solution (0 to about 30 at % oxygen). It was found that the resistivity of the oxygen-bearing β zirconium phase has a normal temperature

† Teil 1 der von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der Technischen Hochschule Stuttgart genehmigten Doktor-Dissertation von W. Dürrschnabel.

Einleitung

Über den spezifischen Widerstand von reinem Zirkonium liegen in der Literatur ¹⁻⁵⁾ zahlreiche Angaben vor, deren wichtigste in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Für sauerstoffreies Jodid-zirkonium hat R. M. Treco ⁵⁾ einen Wert von $38,8 \mu\Omega \text{ cm}$ angegeben. Abweichungen zu höheren Werten dürften durch gelöste Gase oder metallische Verunreinigungen der Versuchssproben bedingt sein.

Nachdem von R. M. Treco ein merklicher Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf den Raumtemperaturwiderstand festgestellt wurde, sollte dieser Effekt im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst ausgenützt werden, um bei höheren Temperaturen Konstitutionsuntersuchungen im System Zirkonium-sauerstoff durchzuführen. Dabei zeigte sich allerdings, dass im Temperaturverhalten des elektrischen Widerstandes von Zirkonium-Sauerstoff-Mischkristallen überraschende Erscheinungen auftreten, die im folgenden behandelt werden. Die entsprechenden Untersuchungen erstrecken sich von 293 bis 2030° K und von 0 bis 30 At % Sauerstoff.

Es sei noch erwähnt, dass die bei reinem Zirkonium bei 1135° K ablaufende Umwandlung der hexagonalen α -Phase in die kubisch raumzentrierte β -Phase durch gelösten Sauerstoff nach höheren Temperaturen verschoben wird ⁶⁾. Die hexagonale Phase ist bei höheren Sauer-

stoffgehalten bis zum Schmelzpunkt stabil und vermag bis zu 32 At % Sauerstoff zu lösen, der Zustandsbereich der kubisch raumzentrierten β -Phase reicht dagegen nur bis maximal 13 At % Sauerstoff. Die Verhältnisse sind in Bild 1 wiedergegeben, eine eingehende Besprechung des Zustandsbildes folgt im zweiten Teil dieser Arbeit ⁷⁾.

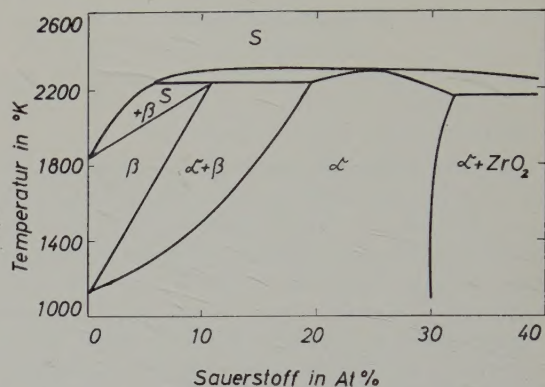


Bild 1. Teildiagramm des Systems Zirkonium-Sauerstoff.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial standen Zirkoniumdrähte von 1 mm Durchmesser und 200 mm Länge der Qualität "reactor grade" zur Verfügung [†].

[†] Für die Überlassung dieses Materials gebührt der Firma W. C. Heraeus GmbH, Hanau (Main), bester Dank.

TABELLE 1
Spezifischer Widerstand von Zirkonium

Autoren und Jahr	Material	Temp. (°K)	Spezifische Widerstand ϱ ($\mu\Omega \text{ cm}$)	Temp. koeff. $\alpha' 8\varrho/\delta T$ ($10^{-4}/\text{grad}$)
J. H. de Boer u. J. D. Fast ¹⁾ 1930	Jodid-Zr	273	41	44
L. A. Cook u. Mitarbeiter ²⁾ 1950	0,04 % Hf	273	ca. 40	42,5
M. C. Udy u. Mitarbeiter ³⁾ 1952	Jodid-Zr	293	44,1	—
	Mg-red., angelassener Draht	293	50,5	—
H. K. Adenstedt ⁴⁾ 1952	99,9 Zr	273	39,7	43,5
R. M. Treco ⁵⁾ 1953	Jodid-Zr	273	38,8	—
Eigene Messungen 1960	Jodid-Zr	293	45	—
		273	41,6	43,5
	reactorgrade	293	48,5	—
	(Mg-reduziert)	273	44,7	40,7

Die Analyse dieses Materials ist in Tabelle 2 aufgeführt. Zu Kontrollmessungen wurde zusätzlich Draht aus Iodid-Zirkonium[†] verwendet.

TABELLE 2
Analyse von reactor grade-Zirkonium

Element	Gehalt in ppm
Hf	69
B	0,2
Fe	404
Ni	10
Cr	60
Mn	24
Ti	20
Li	59
Co	5
V	20
Pb	5
Al	43
Cu	20
Mo	10
C	95
N ₂	17

Zunächst wurden alle Proben durch eine Hochvakuumglühung bei etwa 5×10^{-6} Torr und 1930° K in einen einheitlichen Zustand gebracht. Dann wurden die Drähte in einer früher beschriebenen Hochvakuumapparatur⁸⁾ mit nachgereinigtem Sauerstoff beladen. Die Begasung der Proben geschah bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, wobei über ein fein regulierbares Nadelventil aus einer Bürette laufend so viel Sauerstoff zugegeben wurde, wie die Proben aufzehrten. Zur Kontrolle der volumetrischen Bestimmung der aufgenommenen Sauerstoffmenge wurden die Proben gewogen.

Die Begasungstemperaturen lagen zwischen 1730 und 2030° K und der Druck bei $1,5 \times 10^{-3}$ Torr. Unter diesen Bedingungen erhält man stets Proben, welche ohne weitere Homogenisierung eine gleichmässige Sauerstoffverteilung über den ganzen Querschnitt hinweg aufweisen.

[†] Iodid-Zirkonium wurde freundlicherweise von Herrn Prof. G. D. Rieck, Firma Philips, Eindhoven, zur Verfügung gestellt.

Allerdings ist darauf zu achten, dass die Probenzusammensetzung nicht im Zweiphasengebiet $\alpha + \beta$ liegt.

Bei der Begasung wurden die Drähte durch direkte Widerstandsbeheizung mit Wechselstrom, bei Widerstandsmessungen oberhalb 1250° K mit Gleichstrom erhitzt. Hierbei waren die Enden der Drähte in wassergekühlte Kupferbacken eingespannt. Die Kühlung der Probenenden hat eine inhomogene Temperaturverteilung längs der Drähte zur Folge, wobei sich an einen temperaturkonstanten Mittelteil beidseitig Randzonen mit steilem Temperaturgradienten anschliessen. Diese Verhältnisse wurden bereits früher^{8,9)} rechnerisch behandelt und sie werden unten bei der Berechnung der aufgenommenen Sauerstoffmenge und bei der Durchführung der Widerstandsmessungen entsprechend berücksichtigt.

Zur Probenherstellung ist noch zu bemerken, dass der Zusammenhang zwischen der Heizstromstärke und der Temperatur in der Probenmitte rechnerisch ermittelt und experimentell nachgeprüft wurde. Zur rechnerischen Bestimmung musste neben geometrischen Grössen das Gesamtemissionsvermögen und der spezifische Widerstand von Zirkonium herangezogen werden. In Bild 2 ist der berechnete Zusammenhang

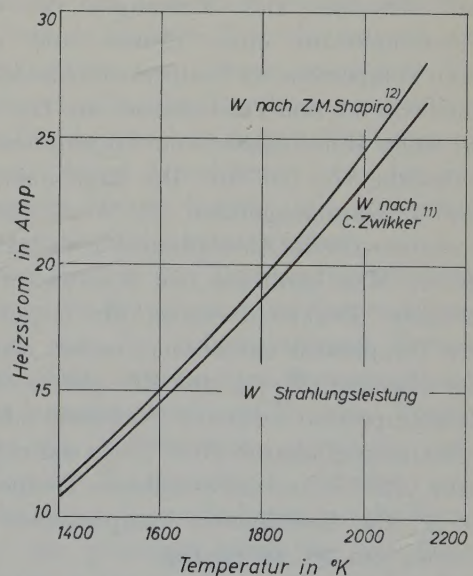


Bild 2. Heizstromstärke für die direkte Widerstandsbeheizung von Zirkonumdraht von 1 mm Durchmesser.

für Drähte von 1 mm Durchmesser angegeben, wobei Werte für das Gesamtemissionsvermögen von C. Zwikker¹¹⁾ und von Z. M. Shapiro¹²⁾ nach Angaben von B. Lustmann und F. Kerze¹⁰⁾ verwendet wurden. Werte für den spezifischen Widerstand wurden aus der Darstellung von L. A. Cook und Mitarbeitern²⁾ extrapoliert. Den durchgeführten Begasungsversuchen wurde die Kurve mit den Werten von Z. M. Shapiro zugrunde gelegt.

Temperaturkontrolle und Temperaturregelung

Die aus der Heizstromstärke bestimmten Temperaturwerte wurden auf zwei verschiedenen Wegen experimentell überprüft. Zunächst wurde diejenige Stromstärke ermittelt, durch die ein unlegierter Zirkoniumdraht von bekanntem Durchmesser auf seine Schmelztemperatur gebracht wird. Hierbei ergab sich, dass die berechneten Temperaturen wahrscheinlich unter den wahren Werten liegen, dass sie aber höchstens um 40° kleiner als diese sind.

Eine genauere Kontrolle war durch pyrometrische Messungen mit einem Mikropyrometer (Wellenlänge von $\lambda = 0,65 \mu$) möglich. Dabei wurde zunächst an einem Zirkoniumdraht die Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von der berechneten Temperatur bestimmt. Daran schlossen sich Messungen der Oberflächentemperatur eines Rohres und seiner wahren Temperatur als Temperatur eines kleinen Loches von 0,3 mm Durchmesser an. Das Rohr hatte einen Durchmesser von 8,0 mm und eine Wandstärke von 0,5 mm. Die Ergebnisse sind in Bild 3 zusammengefasst. Alle Werte sind mit Korrekturen für die Absorption in den Glaslinsen versehen. Man kann aus den Kurven für jede berechnete Drahttemperatur die zugehörige wahre Temperatur entnehmen, indem man die entsprechenden Werte für die gleiche Oberflächentemperatur aufsucht. So gehört z.B. zur Oberflächentemperatur 1790° K die wahre Temperatur 1930° K und die berechnete Temperatur 1900° K. Die berechneten Temperaturen sind also etwa um 30° zu niedrig.

Zu demselben Ergebnis führten weitere Messungen an Drähten, die sowohl an der Ober-

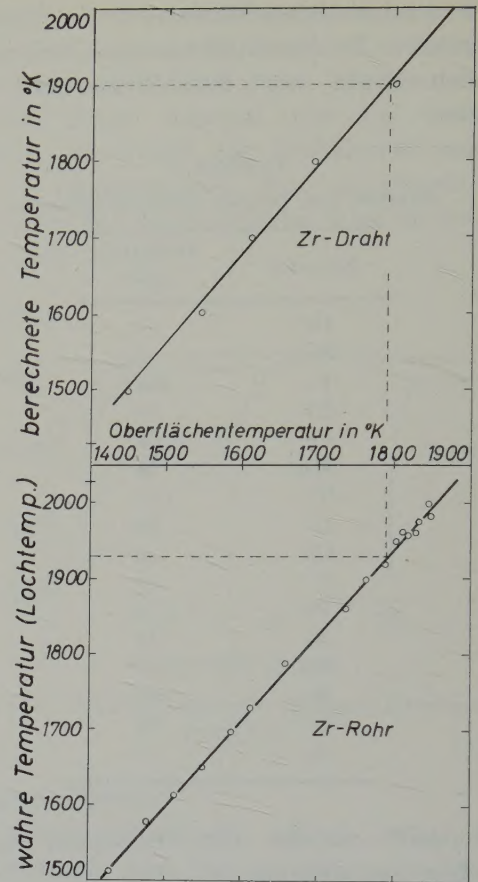


Bild 3. Vergleich von berechneter, Oberflächen- und wahrer Temperatur.

fläche als auch an einem Loch des Drahtes von 0,2 mm Durchmesser und von 0,3 mm Tiefe vorgenommen wurden (Draht-Durchmesser 0,9 mm).

Der Unterschied zwischen berechneten und wahren Werten konnte erklärt werden. Eine nähere Begründung würde an dieser Stelle zu weit führen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass es sich bei den im folgenden angeführten Temperaturwerten um wahre Temperaturen handelt, die an Hand von Bild 3 aus den berechneten Werten oder aus Messungen der Oberflächentemperatur gewonnen worden sind.

Neben den beschriebenen Temperaturbestimmungen waren bei den Begasungen fortlaufende Temperaturkontrollen erforderlich, wozu der Photostrom einer von der Probe angestrahlten Selenzelle diente. Da sich nämlich mit wach-

sender Sauerstoffaufnahme der Probe deren Widerstand ändert, muss zur Einhaltung einer konstanten Temperatur die Heizstromstärke I während der Begasung nachgeregt werden. Die Regelung von I erfolgte so, dass die mit der Selenzelle gemessene Strahlungsintensität der Probe konstant blieb. Eine konstant gehaltene Strahlungsintensität bedeutet aber nur dann Temperaturkonstanz, wenn sich das Gesamtemissionsvermögen während der Begasung nicht ändert. Um diese Voraussetzung zu prüfen, wurden an einem Rohr und an einem Draht Loch- und Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von der aufgenommenen Sauerstoffmenge gemessen, wobei die Strahlungsintensität konstant gehalten wurde. Hierbei konnte keine Änderung der Temperatur festgestellt werden, was besagt, dass die obige Voraussetzung erfüllt und die vorgenommene Temperaturregelung richtig ist. Dies bestätigt auch eine Feststellung von D. Cubicciotti¹³⁾, nach der gelöster Sauerstoff das Gesamtemissionsvermögen von Zirkonium nicht verändert.

Bestimmung der Sauerstoffkonzentration

Wie bereits beschrieben, liegt bei direkter Widerstandserhitzung der Proben eine inhomogene Temperaturverteilung vor. Demzufolge ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei der Begasung örtlich verschieden. Um diese Verhältnisse übersehen zu können, ist zunächst eine möglichst genaue Kenntnis des Temperaturverlaufs längs der beheizten Proben notwendig. Hierzu wurde ein rechnerisches Verfahren¹⁴⁾ herangezogen, das bereits früher im Fall von Tantal angewendet wurde⁹⁾.

Danach ergibt sich für gasfreie Zirkoniumdrähte von 1 mm Durchmesser der in Bild 4 dargestellte Verlauf (ausgezogene Kurven). Gegenüber früheren Berechnungen für Tantal treten bei Zirkonium zusätzliche Schwierigkeiten durch die α - β -Umwandlung auf. Wird beispielsweise in einer bestimmten Entfernung von der gekühlten Einspannstelle die Umwandlungstemperatur T_u erreicht, so besteht der Draht vor dieser Stelle aus α -Zirkonium, im Mittelteil aus β -Zirkonium. Die α -Phase hat bei

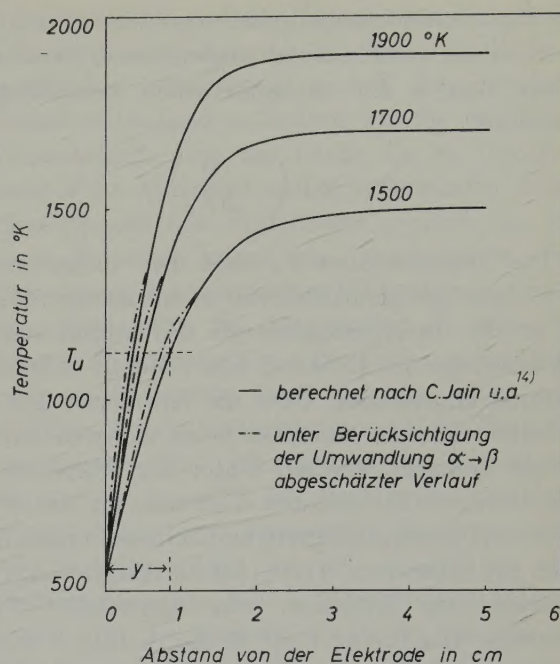


Bild 4. Temperaturverlauf in der Randzone direkt beheizter Zirkoniumdrähte von 1 mm Durchmesser.

der Umwandlungstemperatur einen um etwa 18 % höheren spezifischen Widerstand als die β -Phase. Das bedeutet aber, dass sich der Widerstand an der Phasengrenzfläche sprunghaft ändert, was bei der früher erfolgten Ableitung der den Temperaturverlauf beschreibenden Formeln nicht in Betracht gezogen wurde. Berücksichtigt man diesen unstetigen Widerstandsverlauf in der Randzone, so ergibt sich der in Bild 4 gestrichelt dargestellte Temperaturverlauf. Seine Abweichung von der durchgezogenen Kurve konnte mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden.

Die Kenntnis der Temperaturverteilung ermöglicht die Berechnung der Sauerstoffkonzentration aus der aufgenommenen Sauerstoffmenge. Dazu wurde eine Begasungslänge L_T folgendermassen definiert⁸⁾: eine Probe der Länge L_T , welche sich einheitlich auf der maximalen Temperatur T befindet, soll die gleiche Menge Gas aufnehmen, wie die Versuchsprobe der grösseren Länge L_E mit ihrer beschriebenen Temperaturverteilung. Zur Ermittlung der Grösse L_T muss für jede Temperatur T

die Reaktionsgeschwindigkeit v an jedem Punkt x errechnet werden, wobei angenommen werden kann, dass v der Arrhenius'schen Beziehung gehorcht:

$$v = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_x}\right).$$

Die Temperaturen T_x sind den vorher ermittelten Temperaturkurven zu entnehmen, für Q ist die Aktivierungsenergie des langsamsten Teilschrittes der Reaktion Gas + Metall \rightarrow feste Lösung einzusetzen. Über die Art dieses Teilschrittes können zunächst keine sicheren Angaben gemacht werden. Unter der Annahme, die Diffusion der gelösten Gasatome im Metallgitter sei geschwindigkeitsbestimmend, ergeben sich mit bekannten Werten für die Aktivierungsenergie der Diffusion von Sauerstoff¹⁵⁻¹⁷⁾ (Tabelle 3) z.B. für 1700° K die in Bild 5 eingetragenen v -Kurven, die zur Erläuterung des Gesagten dienen sollen. Die obige Definition

der Begasungslänge L_T bedeutet, dass in Bild 5 Senkrechten so einzutragen sind, dass oberhalb und unterhalb der Kurven Flächen gleichen Inhaltes entstehen (schraffierte Flächen). L_T ist dann um die beiden Randstücke x_a kürzer als die Einspannlänge L_E . Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, dass unter den angewandten Bedingungen oberhalb von etwa 1580° K der langsamste Schritt die Diffusion im Gasraum ist. Die v -Kurven müssen daher den in Bild 5 eingetragenen ausgezogenen Verlauf haben. Die daraus ermittelten Werte für die Randzone x_a , welche den Gehaltsberechnungen zugrunde gelegt wurden, sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die mit diesen Grössen errechneten Sauerstoffkonzentrationen sind in den Grenzen +6 % und -3 % richtig.

Widerstandsmessung

Es wurden der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den spezifischen Widerstand bei 293° K,

TABELLE 3
Aktivierungsenergie der Diffusion von Sauerstoff in Zirkonium

Autor	Material	Temp. (°K)	Q (kcal/mol)	
			β -Zr	α -Zr
M. W. Mallett u. Mitarbeiter ¹⁵⁾ . .	Zircaloy 2	1273-1773	28,2	41,0
P. Pemsler ¹⁶⁾	Zr	753- 858	—	51,8
R. D. Misch ¹⁷⁾	Zr	723- 873	—	43,5

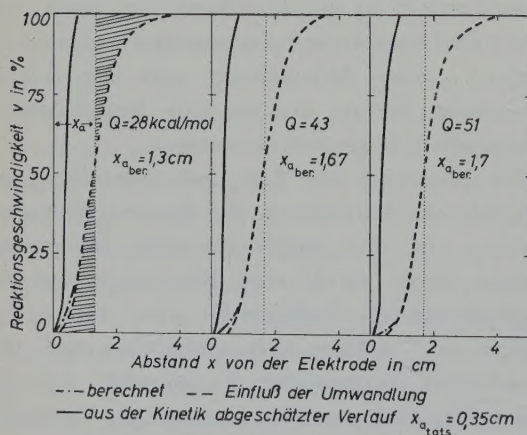


Bild 5. Gasaufnahme in der Randzone direkt beheizter Zirkoniumdrähte vom Durchmesser 1 mm bei 1700° K.

sowie die Abhängigkeit des Widerstands von der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur zwischen 293 und 1250° K (α -Zirkonium) und von 1530 bis 2030° K (β - und α -Zirkonium) untersucht.

Zur Bestimmung des Raumtemperaturwiderstandes wurden Proben verwendet, welche nach

TABELLE 4
Länge der Randzone $x_a = \frac{1}{2}(L_E - L_T)$ bei verschiedenen Draht-temperaturen

Temperatur (°K)	1500	1700	1900
x_a (cm)	0,5	0,35	0,25

der Begasung bei 1930° K auf Raumtemperatur abgeschreckt worden waren. Ihr Widerstand wurde in einer Thomson-Schaltung gemessen.

Die Messungen im Temperaturgebiet bis 1250° K konnten ebenfalls an derartigen vorbegasteten Proben durchgeführt werden. Dabei wurden nur die homogen begasteten Mittelteile der Drähte angewendet, die sich beim Begasen auf einheitlicher Temperatur befunden hatten (Bild 4).

Zur Ermittlung der Widerstand-Temperatur-Kurven wurden die Proben durch indirekte Heizung in einem Vakuum von ca. 1×10^{-5} Torr auf die gewünschten Temperaturen erhitzt. Zur Bestimmung der Widerstandswerte wurde mit einem registrierenden Kompensator der Spannungsabfall eines Hilfsstromes längs der Proben festgehalten und mit der Spannungsdifferenz an den Klemmen eines in Reihe geschalteten Normalwiderstandes verglichen. Die Messanordnung gestattete ausserdem eine gleichzeitige Verfolgung und Berücksichtigung der im Messsystem auftretenden Thermospannungen.

Bei den Untersuchungen über 1500° K wurde bei direkter Widerstandsheizung mit Gleichstrom gearbeitet. Dabei konnte die an den Proben liegende Heizspannung über ein hochohmiges Potentiometer abgegriffen werden. Der Heizstrom liess sich aus dem Spannungsabfall an einem Normalwiderstand in Reihenschaltung ermitteln. Beide Spannungen konnten mit dem registrierenden Kompensator festgehalten werden. Um bei gashaltigen Proben eine Anreicherung des gelösten Sauerstoffs an der positiven Elektrode durch Überföhrungseffekte¹⁸⁾ zu vermeiden, wurde die Stromrichtung alle 2 Minuten umgekehrt. Bei der Berechnung des spezifischen Widerstandes aus den gemessenen Probenwiderständen traten insofern Schwierigkeiten auf, als bei direkter Heizung weder eine einheitliche Temperatur, noch eine homogene Sauerstoffverteilung längs der Proben zu erzielen war. So mussten ähnlich dem Verfahren bei der Berechnung der mittleren Sauerstoffkonzentration aus den Messwerten Mittelwerte gebildet werden. Dies geschah durch Einführung einer Widerstandslänge L_R folgender Definition:

eine einheitlich auf der Temperatur T befindliche Probe der Länge L_R mit dem einheitlichen spezifischen Widerstand ϱ soll den gleichen Gesamtwiderstand aufweisen wie die wirkliche Versuchsprobe von der Länge L_E der Temperatur T im Mittelteil und mit dem ortsabhängigen spezifischen Widerstand $\varrho = \varrho(x)$. L_R ist somit diejenige Länge, die, eingesetzt in die Berechnung des spezifischen Widerstandes, richtige Werte für die Temperatur T und die Sauerstoffkonzentration c der Probe ergibt. Für gasfreies Zirkonium lässt sich L_R leicht bestimmen. Hierzu zeichnet man aus den Temperaturkurven $T(x)$ (Bild 4) und den Literaturwerten^{2,10)} für $\varrho(T)$ die ϱ - x -Kurven und bestimmt dann durch Integration die Grösse L_R . Bild 6 zeigt solche Kurven $\varrho = \varrho(x)$ für die Temperaturen aus Bild 4. Man erhält auf diese Weise für die Strecke $z = \frac{1}{2}(L_E - L_R)$ die in Tabelle 5 aufgeführten Längen. Diese, für sauerstofffreies Zirkonium errechneten Werte, können

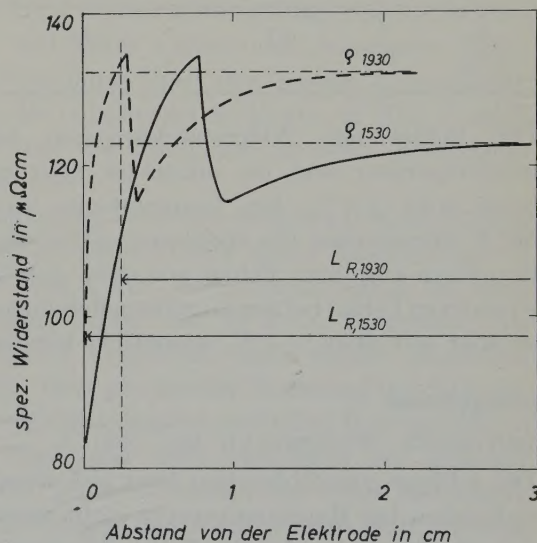


Bild 6. Ermittlung der Grösse $L_{R,T}$.

TABELLE 5

Länge der Randzone $Z = \frac{1}{2}(L_E - L_R)$ für gasfreie Zirkonium-Drähte

Temperatur (°K)	1530–1730	1830	1930	2030
Z (cm)	0	0,2	0,4	0,6

innerhalb einer Fehlergrenze von maximal 2 % bis zu einer Sauerstoffkonzentration von etwa 8 At % Verwendung finden.

Für stark gashaltige Proben ist die Bestimmung von L_R sehr viel schwieriger. Man benützt hierzu die bei den obigen Gehaltberechnungen gezeichneten v - x -Kurven (Bild 5) und gewinnt dann mit Hilfe des temperatur- und konzentrationsabhängigen Widerstandes die benötigten ρ - x -Diagramme. Da aber ρ als Funktion dieser Größen zunächst noch gar nicht bekannt ist, muss ein Iterationsverfahren angewandt werden, bei dem in erster Näherung abgeschätzte Werte eingesetzt werden. Die für eine Sauerstoffkonzentration von 25 At % ermittelten ungefähren Werte für z_c sind in Tabelle 6 aufgeführt.

TABELLE 6

Länge der Randzone $Z_c = \frac{1}{2}(L_E - L_R)$ für Zirkonium-Drähte mit 25 At % Sauerstoff

Temperatur (°K)	1530	1930
Z_c (cm)	0,7	0,5

Der Fehler der Widerstandsangaben bei Raumtemperatur und bei indirekter Heizung beträgt etwa ± 2 %. Bei Temperaturen über 1250° K verursachen die erwähnten Schwierigkeiten einen absoluten Fehler von etwa ± 4 %. Die relativen Fehler bei den einzelnen Messungen sind aber mit etwa ± 1 % wesentlich kleiner.

Messergebnisse

SPEZIFISCHER WIDERSTAND BEI 293 °K

Die β -Phase von Zirkonium lässt sich durch Abschrecken bei Raumtemperatur nicht metastabil erhalten. Selbst bei der hohen Abschreckgeschwindigkeit von 10^4 Grad/Sek tritt lediglich eine kleine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur von 1138 auf 1123° K auf¹⁹). Auch durch Zugabe von Sauerstoff zur β -Phase ändern sich diese Verhältnisse nicht. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich daher auf Proben, welche im Konzentrationsbereich bis zu 10 At % Sauerstoff bei der Abschreckung vollständig, bei Gehalten zwischen 10 und 17 At % teilweise

die β - α -Umwandlung durchgemacht haben.

Die ermittelte Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs zeigt Bild 7 für reactor grade-Zirkonium und Jodid-Zirkonium. Zusätzlich sind die von R. M. Treco⁵⁾ an Jodid-Zirkonium bei 273° K gemessenen Werte eingetragen. Wie man sieht, steigt der Widerstand mit zunehmendem Sauerstoffgehalt linear an, wobei sich für reineres Zirkonium erwartungsgemäss niedrigere Werte ergeben. Obwohl in Proben mit mehr als 10 At % Sauerstoff bei der Begasung neben einem sauerstoffärmeren Kern aus β ein sauerstoffreicherer Rand aus α gebildet wird, ist dies auf die Lage der Messpunkte ohne Einfluss, da bei der Abkühlung immer die β -Phase in die α -Phase übergeht. Proben mit mehr als 15 At % Sauerstoff waren sehr spröde und gaben beim Abkühlen häufig Anlass zu Rissbildungen. Deshalb waren Messungen im Bereich noch höherer Sauerstoffgehalte unmöglich.

Die Angaben von R. M. Treco⁵⁾ gestatten eine Abschätzung des Gasgehaltes im Ausgangszustand der Proben. Dieser beträgt demnach

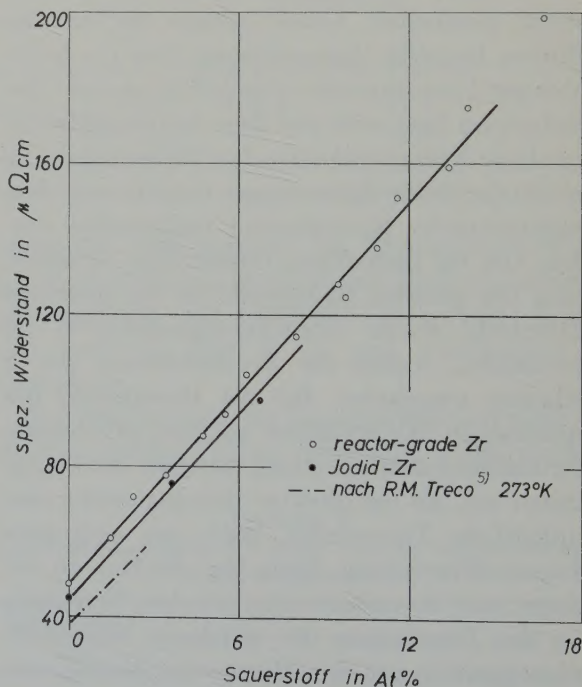


Bild 7. Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei 293° K vom Sauerstoffgehalt.

etwa 0,3 At % Sauerstoff und Stickstoff. Eine Bestimmung der einzelnen Anteile ist allerdings auf diese Weise nicht möglich.

SPEZIFISCHER WIDERSTAND ZWISCHEN 293 UND 1250° K

Einige Widerstand-Temperatur-Kurven von Proben mit verschiedenem Sauerstoffgehalt sind in Bild 8 dargestellt. Die rekristallisierte, sauerstofffreie Probe hat den für Reinzirkonium bekannten, nicht linearen Verlauf. Dabei beginnt bei etwa 1140° K die Umwandlung von α in β . Die geringe Abweichung dieser Umwandlungstemperatur vom üblichen Wert (1135° K) ist auf Verunreinigungen des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Die Umwandlung ist bei etwa 1225° K abgeschlossen. Der Beginn der Phasenumwandlung verlagert sich mit steigendem Sauerstoffgehalt zu höheren Temperaturen, von

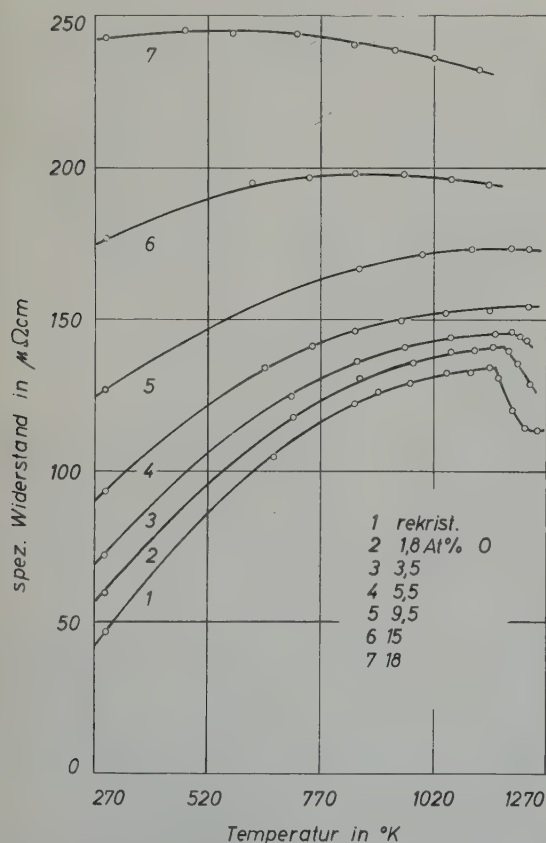


Bild 8. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von sauerstoffhaltigem α -Zirkonium.

etwa 4 At % an liegt er ausserhalb des Messbereichs.

Die Kurven verlaufen um so flacher, je mehr Sauerstoff im Zirkonium gelöst ist. Bei mehr als 9 At % beginnt sich überraschenderweise ein Maximum abzuzeichnen, welches mit steigender Sauerstoffkonzentration deutlicher ausgeprägt und zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Dabei sei erwähnt, dass die Probe mit 15 At % Sauerstoff nach der Begasung aus einem sauerstoffärmeren Kern, welcher die β - α -Umwandlung durchlaufen hatte, und aus einer sauerstoffreicheren Randzone aus α -Zirkonium bestand und vor der Widerstandsmessung nicht homogenisiert wurde.

Um den Einfluss einer Diffusion zwischen den beiden Zonen von verschiedenem Gasgehalt auf das Messergebnis auszuschliessen, wurde eine weitere Probe bei 1830° K mit 18 At % Sauerstoff beladen. Diese lag somit bei der Begasungstemperatur vollständig im α -Zustand, durchlief also keine Phasenumwandlung beim Abschrecken und hatte zudem eine homogene Sauerstoffverteilung über den ganzen Querschnitt. Wie die entsprechende Kurve in Bild 8 zeigt, tritt hier das Maximum in noch deutlicherer Form auf.

Zahlreiche Versuche dienten zur Nachprüfung der Reproduzierbarkeit dieser Erscheinung. So zeigt Bild 9 den Widerstandsverlauf bei einer weiteren Probe mit 15 At % Sauerstoff, die mehrmals aufgeheizt und wieder abgekühlt wurde. Eine prinzipielle Änderung des Kurvenverlaufes trat dadurch nicht auf. Hervorzuheben ist, dass auch beim Abkühlen ein analoger Verlauf gefunden wurde wie beim Aufheizen. Die Erhöhung der Absolutwerte beim zweiten und dritten Versuch ist durch eine geringfügige Gasaufnahme während der Widerstandsmessung bedingt; diese Gasaufnahme war selbst bei einem Druck von etwa 8×10^{-6} Torr nicht vollständig zu vermeiden.

Kontrollmessungen mit Jodid-Zirkonium, deren Befunde ebenfalls in Bild 9 eingetragen sind, hatten dasselbe Ergebnis wie Messungen mit der weniger reinen Zirkoniumsorte. Hier wurde auch der Einfluss einer Hochvakuum-

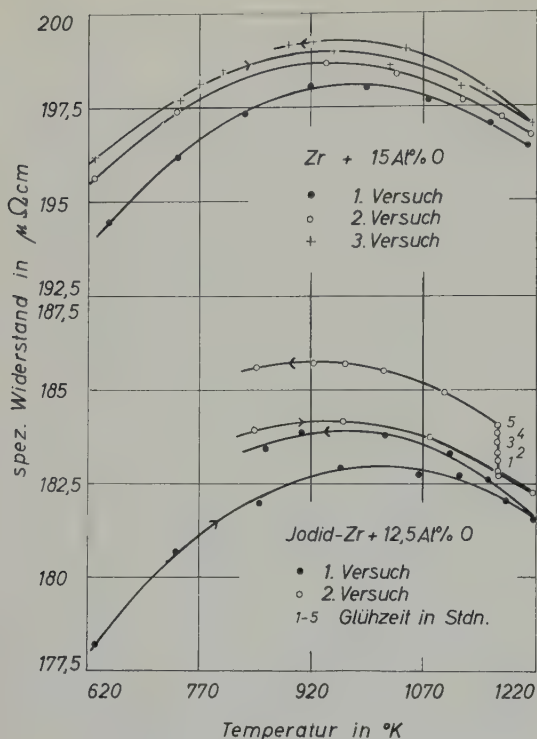


Bild 9. Widerstand-Temperatur-Kurven von sauerstoffhaltigem α -Zirkonium.

glühung bei 8×10^{-6} Torr und 1170°K (1 bis 5 Stdn) genauer verfolgt. Abgesehen von der Erhöhung der Absolutwerte durch die eintretende Gasaufnahme war keine weitere Veränderung des Kurvenverlaufs zu beobachten.

Schliesslich wurde bei derselben Probe auch noch die Abkühlungsgeschwindigkeit variiert, um den Einfluss derselben auf die Ausbildung des Widerstandsmaximums zu überprüfen. Bei den üblichen Versuchsreihen, bei denen die Widerstandswerte sowohl während des Aufheizens als auch beim Abkühlen gemessen wurden, betrug die Abkühlzeit von 1220°K auf Raumtemperatur etwa 6 Stunden. In einem weiteren Versuch wurde die Probe innerhalb von 10 Minuten von 1220°K auf Raumtemperatur gebracht. Dabei ergab sich bei Raumtemperatur der gleiche Widerstandswert, unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Aus den Kurvenzügen von Bild 8 wurde die Steigung $\partial \rho / \partial T$ graphisch ermittelt und in Bild 10 in Abhängigkeit von der Temperatur

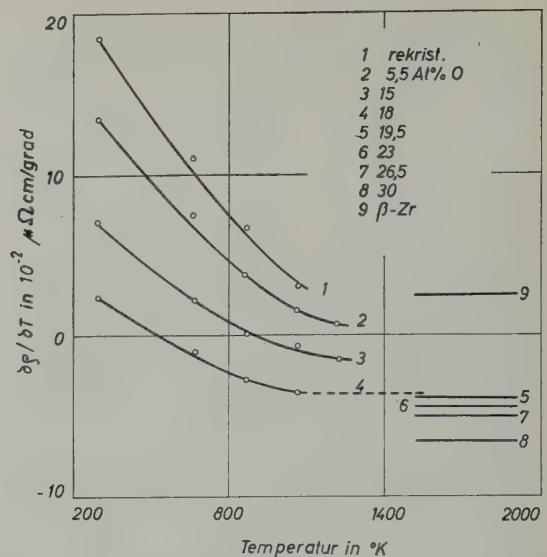


Bild 10. Temperaturabhängigkeit der Grösse $\partial \rho / \partial T$ für α - und β -Zirkonium.

wiedergegeben. Es zeigt sich demnach, dass $\partial \rho / \partial T$ nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration abhängt. Dies bedeutet, dass die Matthiesen'sche Regel für sauerstoffhaltige Mischkristalle des α -Zirkonium nicht erfüllt ist. Einen Vergleich dieser Ergebnisse mit $\partial \rho / \partial T$ -Werten, die nach Angaben von L. A. Cock und Mitarbeitern ²⁾ ermittelt wurden, gibt Tabelle 7.

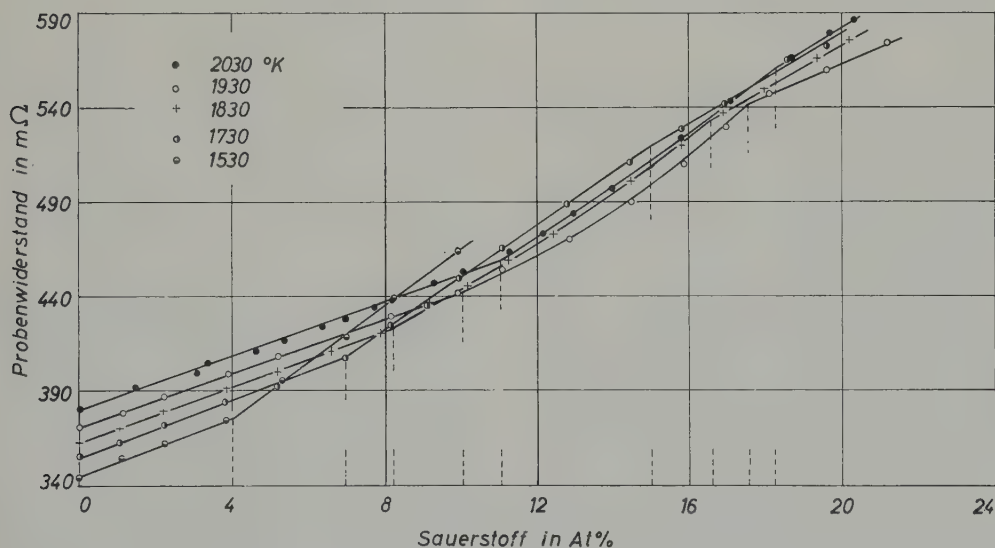
SPEZIFISCHER WIDERSTAND ZWISCHEN 1530 UND 2030°K

Die in diesem Temperaturgebiet gemessenen Widerstandskurven zeigt Bild 11. Sie wurden vor allem zur Aufklärung der Konstitution herangezogen, da sie nebeneinander den Widerstandsverlauf im β -Gebiet, im $\alpha + \beta$ -Gebiet sowie im α -Gebiet wiedergeben. Die Messungen bei 2030 , 1930 und 1830 sowie 1730°K fanden während isothermer, schrittweiser Begasungsversuche statt. Die Kurve für 1530°K entspricht einer Probe, welche bei 1930°K schrittweise begast und nach jedem Schritt auf die Messtemperatur (1530°K) abgekühlt wurde. Die Messungen wurden abgebrochen, sobald sich bei der Begasung die α -Phase auszubilden

TABELLE 7

 Steigung der Widerstandskurven $\frac{\partial \rho}{\partial T} \times 10^2 \frac{\mu\Omega \text{ cm}}{\text{grad}}$ für α -Zirkonium

	Temp. (°K)	273	673	873	1073	1223	1530-1930
Nach Cook u. Mitarbeiter ²⁾	gasfrei	17,0	12,0	7,4	2,6	$\alpha + \beta$	
Eigene Messungen	rekrist.	18,5	11,0	7,6	2,9	$\alpha + \beta$	
	3,5 At %	15,5		5,0	2,2	$\alpha + \beta$	
	5,5	13,5	7,5	3,8	1,5	0,8	
	9,5	10,2		3,2	0,4	- 0,2	
	11,0	8,5	4,3	1,2	- 0,4	- 1,1	
	13,0	7,0	2,2	0	- 0,5	- 1,6	
	18,0	2,4	- 1,0	- 2,7	- 3,6		
	19,5						- 3,8
	23,0						- 4,34
	26,5						- 4,67
	30,0						- 6,48


 Bild 11. Widerstand von Zirkoniumdrähten bei isothermer Begasung; verwendet zur Bestimmung des Zweiphasengebietes $\alpha + \beta$ -Zr.

begann. Aus den gezeigten Messkurven wurde der spezifische Widerstand errechnet.

Bild 12 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von β -Zirkonium mit verschiedenen Sauerstoffgehalten. Wie ersichtlich, liegen parallele Geraden vor. Für β -Zirkonium ist also $\partial \rho / \partial T$ in Übereinstimmung mit der Matthiesen'schen Regel von der Konzentration unabhängig. Man erhält für $\partial \rho / \partial T =$

$2,3 \times 10^{-2} \mu\Omega \text{ cm/Grad}$. In Bild 12 sind ausserdem die von L. A. Cook und Mitarbeitern ²⁾ gefundenen Werte für hafniumarmes Zirkonium eingetragen, die den vorstehenden Berechnungen zur Bestimmung des Heizstromes und des Temperaturverlaufs zugrunde gelegt worden waren. Die eigenen Messwerte stimmen untereinander gut überein; sie liegen jedoch etwas höher als die genannten Literaturwerte ²⁾.

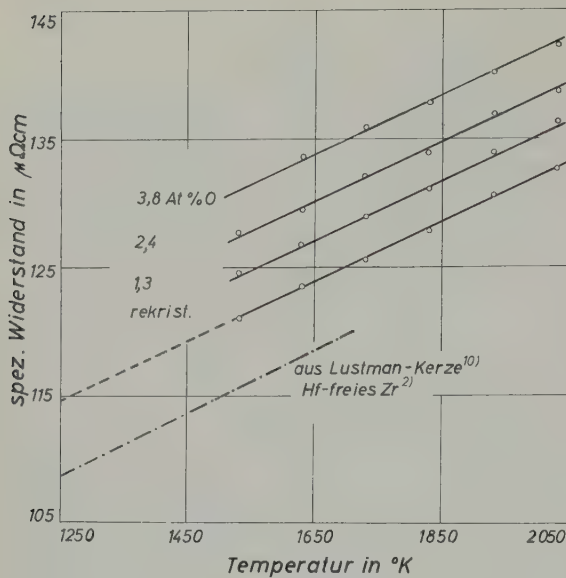


Bild 12. Widerstand-Temperatur-Kurven von β -Zirkonium mit verschiedenen Sauerstoffgehalten.

Weitere Untersuchungen im Temperaturbereich von 1530 bis 2030° K sollten den Befund des negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes klären, der im Zusammenhang mit dem in den Bildern 8 und 9 gezeigten Maximum bei höheren Temperaturen beobachtet wurde. Hierzu wurden nur homogen begaste Proben aus α -Zirkonium herangezogen, die zwischen Begasung und Widerstandsmessung keine Abkühlung auf Raumtemperatur durchgemacht hatten. Dadurch wurde im Gegensatz

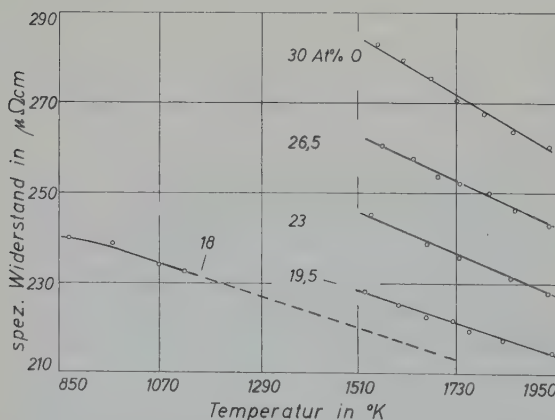


Bild 13. Widerstand-Temperatur-Kurven von α -Zirkonium mit verschiedenen Sauerstoffgehalten.

zu früheren Messungen vermieden, dass bei der Abkühlung über ein grösseres Temperaturintervall infolge der ausserordentlichen Sprödigkeit der Proben Mikrorisse entstehen, die den Widerstand beeinflussen könnten.

Die Messergebnisse (Bild 13) zeigen eine lineare Widerstandsabnahme mit steigender Temperatur. Der Abfall der Geraden nimmt mit wachsendem Sauerstoffgehalt zu, was bedeutet, dass die Matthiesen'sche Regel nicht zutrifft. Die ermittelten Werte für $\partial\rho/\partial T$ sind auch in Bild 10 und Tabelle 7 eingetragen.

DEUTUNG DER WIDERSTAND-TEMPERATUR-KURVEN VON SAUERSTOFFHALTIGEM α -ZIRKONIUM

Wie vorstehend beschrieben, wird der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes von α -Zirkonium durch Aufnahme von Sauerstoff stark erniedrigt. Die Steigung $\partial\rho/\partial T$ der Widerstand-Temperatur-Kurven ist bei gasfreiem α -Zirkonium von der Temperatur abhängig, bei Zirkonium-Sauerstoff kommt noch der Einfluss der Sauerstoffkonzentration hinzu. Das Zusammenwirken beider Faktoren führt schliesslich dazu, dass negative Werte für $\partial\rho/\partial T$ auftreten. Mit einer Temperatursteigerung ist dann also in bestimmten Temperaturbereichen eine Widerstandsabnahme verbunden. Der Übergang von positiven zu negativen $\partial\rho/\partial T$ -Werten, das heisst, das Maximum der Widerstand-Temperatur-Kurven, liegt bei um so tieferen Temperaturen, je mehr Sauerstoff gelöst ist. So tritt zum Beispiel bei einer Probe mit 18 At % Sauerstoff der höchste Widerstand bei etwa 550° K auf. Oberhalb dieser Temperatur nimmt ρ stetig ab. Dieser Abfall wurde bis zu 2030° K verfolgt.

Untersuchungen an hochreinem Jodid-Zirkonium zeigten, dass der Effekt nicht etwa durch Verunreinigungen hervorgerufen wird. Weiterhin konnte durch die genannten Glühbehandlungen und durch Veränderung der Abkühlungsgeschwindigkeit nachgewiesen werden, dass eine Diffusion der gelösten Sauerstoffatome über mehrere Gitterabstände hinweg ebenfalls nicht als Erklärung für die gefundenen Er-

scheinungen dienen kann. Die beschriebene aussergewöhnliche Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes scheint demnach eine spezielle Eigenschaft des hexagonalen Zirkonium-Sauerstoff-Mischkristalles zu sein. Wie aus Bild 12 hervorgeht, verhält sich β -Zirkonium mit 3,8 At % Sauerstoff durchaus normal, während sich bei α -Zirkonium mit einem entsprechenden Gasgehalt von 3,5 At % bereits der erwähnte Temperatur einfluss abzuzeichnen beginnt (Bild 8). Deutungsversuche müssen also an die elektrischen Eigenschaften von α -Zirkonium beziehungsweise an eine elektronische Wechselwirkung gelöster Gasatome mit hexagonal angeordneten Zirkoniumatomen anknüpfen.

Eine Möglichkeit zur Deutung des Widerstandsverlaufes von Zirkonium-Sauerstoff-Mischkristallen beruht auf der anomalen Temperaturabhängigkeit dieser Grösse bei gasfreiem α -Zirkonium, wo der Widerstand mit der Temperatur weniger als linear zunimmt (Bild 8). Diese Erscheinung wird so erklärt¹⁰⁾, dass eine Überlappung der Fermioberfläche mit der Brillouin-Zone, wahrscheinlich auf den $(10\bar{1}2)$ und $(11\bar{2}0)$ Ebenen, eintritt. Für das Ausmass der Überlappung und damit für die Zahl der Leitfähigkeitselektronen wichtig ist das Achsenverhältnis c/a der Elementarzelle, da bei einer Veränderung dieses Verhältnisses die Brillouin-Zone und damit auch die Überlappung geändert wird. Nun nimmt aber nach R. B. Russel²⁰⁾ c/a mit der Temperatur zu, was zu einer Kontraktion der Brillouin-Zone in der Richtung der hexagonalen Achse und zu einer verstärkten Überlappung führt. Demzufolge steigt der Widerstand mit wachsender Temperatur weniger als linear an. Aus Messungen der Gitterparameter im System Zirkonium-Sauerstoff²¹⁾ geht hervor, dass das Verhältnis c/a auch durch gelösten Sauerstoff geändert wird; es steigt bei Konzentrationen über 20 At % Sauerstoff stark an, kleinere Gasgehalte haben nur eine geringe Wirkung. Dies bedeutet, dass sowohl eine Temperatursteigerung als auch eine Aufnahme von Sauerstoff in α -Zirkonium eine stärkere Überlappung und damit eine Verminderung des

Widerstandes bewirkt. So ist denkbar, dass dieser Effekt den gewöhnlichen Widerstandszuwachs bei einer Temperatursteigerung, der auf den Gitterschwingungen der Metallatome beruht, ausgleichen und sogar übersteigen kann.

Eine weitere Deutungsmöglichkeit gründet sich auf der Annahme eines Elektronenaustausches zwischen dem gelösten Sauerstoff und dem Leitfähigkeitsband des Metalls. Sauerstoff wird bekanntlich als Anion im Zirkonium gelöst¹⁸⁾. Nimmt man nun an, dass sich der Ionisationsgrad des Sauerstoffs mit steigender Temperatur verringert, so erhöht sich dadurch die Elektronendichte im Leitfähigkeitsband. Dies hat eine Verminderung des Widerstands zu Folge.

Die angeführten Deutungsversuche lassen die Erscheinung wenigstens qualitativ verstehen. Zur Zeit kann jedoch noch nicht entschieden werden, inwieweit die beiden Deutungen das beobachtete Verhalten der Mischkristalle richtig wiedergeben.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass bei Mangan ebenfalls eine aussergewöhnliche Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes beobachtet wird²²⁾. Oberhalb von etwa 940° K tritt bei der α -Mangan-Phase ein negativer Temperaturkoeffizient auf. Auch bei allen anderen Modifikationen fällt der Widerstand mit steigender Temperatur ab. Weiter wurde festgestellt, dass eine Verunreinigung des Metalls mit Gasen während der Probenherstellung zu einer Verminderung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes führt. Auch bei Mischkristallen des hexagonalen α -Titans mit Aluminium, Zinn, Kupfer und Sauerstoff wurde eine Abnahme der Grösse $\partial\rho/\partial T$ mit steigendem Gehalt an Zusätzen festgestellt²³⁾. Ein negativer Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes ergab sich auch bei kubisch-raumzentrierten Substitutionsmischkristallen des β -Titans mit Niob²⁴⁾; dieser Effekt ist zu Aussagen über den spezifischen Widerstand von reinem β -Titan herangezogen worden.

Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, sowie dem Fernmelde-

technischen Zentralamt der Deutschen Bundespost in Darmstadt sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1) J. H. de Boer und J. D. Fast, *Z. anorg. allg. Chem.* **187** (1930) 193, 177
- 2) L. A. Cook, L. S. Castleman und W. E. Johnson, Westinghouse Atomic Power Div. (USA) Report, WAPD-25 (1950)
- 3) M. C. Udy, H. L. Shaw und F. W. Boulger, Battelle (USA) Report, BMI-711 (1952)
- 4) H. K. Adenstedt, *Trans. Amer. Soc. Metals* **44** (1952) 949
- 5) R. M. Treco, in "Symposium on Zirconium and Zirconium Alloys" (Amer. Soc. Metals 1953) 254
- 6) R. F. Domagala und D. J. McPherson, *Trans. AIME* **200** (1954) 238
- 7) E. Gebhardt, H.-D. Seghezzi und W. Dürrschnabel, *J. Nucl. Mat.* **4** (1961) 255
- 8) E. Gebhardt und H.-D. Seghezzi, *Z. Metallkde* **48** (1957) 430
- 9) H.-D. Seghezzi, Diplomarbeit an der Technischen Hochschule Stuttgart (1956)
- 10) B. Lustman und F. Kerze Jr., *The Metallurgy of Zirconium*, (McGraw-Hill, New York, 1955)
- 11) C. Zwikker, *Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam* **29** (1926) 762
- 12) Z. M. Shapiro, WAPD Report, entnommen aus Lustman-Kerze ¹⁰⁾
- 13) D. Cubicciotti, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **73** (1951) 2032
- 14) C. Jain und Sir K. S. Krishnan, *Proc. Royal Soc. London A* **222** (1954) 167; **A 225** (1954) **1**, 19
- 15) M. W. Mallett, W. M. Albrecht und P. R. Wilson, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 181
- 16) P. Pemsler, *J. Electrochem. Soc.* **105** (1958) 315
- 17) R. D. Misch, *Acta Met.* **5** (1957) 179
- 18) J. H. de Boer und J. D. Fast, *Rec. Trav. Chim.* **59** (1940) 161
- 19) P. Duwez, *Trans. AIME* **191** (1951) 765
- 20) R. B. Russell, Massachusetts Inst. Techn. Report, MIT-1102 (1952)
- 21) B. Holmberg und A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 1341
- 22) G. Grube und H. Speidel, *Z. Elektrochem.* **46** (1940) 233
- 23) S. L. Ames und A. D. McQuillan, *Acta Met.* **4** (1956) 619
- 24) S. L. Ames und A. D. McQuillan, *Acta Met.* **2** (1954) 831

UNTERSUCHUNGEN IN SYSTEM ZIRKONIUM-SAUERSTOFF

TEIL 2

UNTERSUCHUNGEN ZUR KINETIK DER REAKTION ZWISCHEN ZIRKONIUM UND SAUERSTOFF, SOWIE ÜBER DIE KONSTITUTION DES SYSTEMS ZIRKONIUM-SAUERSTOFF †

ERICH GEBHARDT, HANS-DIETER SEGHEZZI und WOLFGANG DÜRRSCHNABEL

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Deutsche Bundesrepublik

Eingegangen am 23. Februar 1961

Mit Hilfe von metallographischen Untersuchungen und Widerstandsmessungen wurde der Aufbau des Systems Zr–ZrO₂ ermittelt. Dazu wurden Drähte aus reactor-grade Zirkonium bei Temperaturen zwischen 1600 und 2030° K und bei einem Druck von $1,5 \times 10^{-3}$ Torr isotherm und isobar mit Sauerstoff begast. Unter diesen Bedingungen lag zu jedem Zeitpunkt der Begasung eine gleichmässige Sauerstoffkonzentration über den gesamten Drahtquerschnitt vor.

Nach den vorliegenden Untersuchungen weicht das ermittelte Zustandsdiagramm an einigen Stellen von älteren Bearbeitungen ab. Diese Abweichungen beziehen sich auf die Löslichkeit von Sauerstoff in α -Zirkonium, auf die Abgrenzung des Zweiphasengebietes zwischen α -Zirkonium und β -Zirkonium, sowie auf das Lösungsvermögen von ZrO₂ für Zr. Hierbei macht der Verlauf der Sättigungsgrenze des Oxydes die Existenz einer Hochtemperaturform von ZrO₂ oberhalb von 1850° K wahrscheinlich. Dieser Hochtemperaturzustand war nicht abschreckbar und wurde deshalb nicht näher untersucht.

Für die Temperatureinstellung interessierte das Gesamtemissionsvermögen des Oxydes und sein spezifischer Widerstand. Ungefähre Werte für diese beiden Grössen wurden ermittelt.

The constitution of the Zr–ZrO₂ system has been established by means of metallographic investigation and resistivity measurements. Wires of reactor grade zirconium were isothermally and isobarically loaded with oxygen at a pressure of 1.5×10^{-3} mm of mercury and at temperatures in the range 1600–2030° K. Under these conditions, a uniform oxygen

concentration existed throughout the wire cross-section at all stages of oxygen loading.

According to the present investigation, the phase diagram differs in some particulars from earlier diagrams. These deviations refer to the solubility of oxygen in α zirconium, the delineation of the two phase region between α and β zirconium, and the solubility of Zr in ZrO₂. The form of the solubility limit of Zr in ZrO₂ suggests the existence of a high temperature form of ZrO₂ stable above 1850° K. This high temperature form could not be retained by quenching and was therefore not investigated further.

A knowledge of the total emissivity and the resistivity of the oxide was of importance for adjusting the temperature of the specimens. Approximate values of these quantities were determined.

A l'aide de recherches métallographiques et de mesures de résistivité, on a déterminé la constitution du système Zr–ZrO₂. Pour cela, des fils de Zr de pureté nucléaire ont été chargés en oxygène à une pression de $1,5 \times 10^{-3}$ Torr. à des températures comprises entre 1600 et 2030° K, soit à température constante, soit à pression constante. Dans ces conditions, il se produisait à chaque instant du chargement, une concentration en oxygène homogène sur la section totale du fil.

D'après ces recherches, on a constaté que le diagramme d'état s'écarte en certains endroits des précédentes déterminations. Ces écarts ont trait à la solubilité de l'oxygène dans le zirconium, à la limite du domaine à deux phases entre le zirconium α et le zirconium β ainsi qu'à la possibilité de la solution

† Teil 2 der von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der Technischen Hochschule Stuttgart genehmigten Doktor-Dissertation von W. Dürrschnabel.

de ZrO_2 dans le zirconium. Le tracé de la limite de saturation de l'oxyde rend donc vraisemblable l'existence d'une forme stable de ZrO_2 à haute température au-dessus de 1850°K . Cette forme stable à température élevée n'était pas "trempeable" et par

suite elle n'a pas pu être étudiée plus en détail.

Le pouvoir total d'émission de l'oxyde et sa résistance spécifique sont intéressantes à connaître pour l'ajustement de la température. Des valeurs approximatives de ces deux grandeurs ont été calculées.

Einleitung

Bisherige Kinetikmessungen¹⁻¹⁰⁾ in diesem System, die vornehmlich im Druckbereich von 0,076 bis 800 Torr und bei Temperaturen zwischen 570 und 1770°K ausgeführt wurden, ergaben kubische oder parabolische Oxydationsgesetze. Diese konnten für den gesamten Temperaturbereich zusammenfassend durch eine mehrgliedrige Formel beschrieben werden⁴⁾. Unterhalb von 0,7 Torr machte sich ein geringer Einfluss des Sauerstoffdruckes bemerkbar²⁾.

Als endgültiges Reaktionsprodukt entstand dabei monoklines ZrO_2 ¹⁾. Allerdings wurden Anzeichen dafür beobachtet, dass im Anfangsstadium der Oxydation tetragonales Zirkoniumdioxid⁸⁾ vorkommt. Bei der Oxydation dünner Metallfilme an Luft bei 573°K wurde auch kubisches ZrO_2 festgestellt¹¹⁾, welches in die tetragonale und die monokline Modifikation überging. Kubisches Oxyd wurde von H. A. Porte und Mitarbeitern¹⁰⁾ auch bei der Oxydation kompakter Zirkoniumproben beobachtet. Es liess sich aber von der tetragonalen Form nicht eindeutig unterscheiden.

Über die Stabilität von ZrO_2 ist bekannt, dass unterhalb von 1320°K die monokline Modifikation, oberhalb dieser Temperatur die tetragonale Form beständig ist¹²⁻¹⁴⁾. Zusätzlich wird in älteren Arbeiten an unreinerem Zirkoniumdioxid über eine kubisch flächenzentrierte Modifikation vom Fluorittyp als weitere Hochtemperaturform berichtet, welche von 2170°K bis zum Schmelzpunkt bei 2970°K beständig sein soll. Jedoch wurde diese Phase bisher nur in Mischungen von ZrO_2 mit MgO oder CaO sicher nachgewiesen¹⁵⁾.

Bei den erwähnten Kinetikuntersuchungen wurde die möglicherweise eingetretene Lösung von Sauerstoff im Zirkoniumgitter völlig überdeckt von der wesentlich rascher ablaufenden Oxydation an der Probenoberfläche. Durch

Wahl eines ausreichend niedrigen Druckes ($1,5 \times 10^{-3}$ Torr) und hoher Temperaturen (1580 bis 1930°K) konnte bei den im folgenden beschriebenen Versuchen erreicht werden, dass zunächst nur eine Lösung von Sauerstoff im Probeninnern stattfand und erst nach nahezu vollständiger Sättigung der gebildeten Mischkristalle die Oxydbildung an der Probenoberfläche einsetzte.

Die gewählten Versuchsbedingungen gestatteten somit die Herstellung von Proben aus Zirkonium-Sauerstoff-Mischkristallen, welche sich zur Untersuchung der Löslichkeit von Sauerstoff in α - und β -Zirkonium, sowie zum Studium des Gleichgewichtes mit Zirkoniumdioxid heranziehen liessen. Den Ausgangspunkt für diese Konstitutionsuntersuchungen bildete eine Arbeit von R. F. Domagala und D. J. McPherson¹⁶⁾, deren Ergebnisse in Bild 4 durch gestrichelte Linien angegeben sind. Diese Befunde wurden an Legierungen gewonnen, welche aus Zirkonium und Zirkoniumdioxid erschmolzen, bei den zu untersuchenden Temperaturen gegläht und im abgeschreckten Zustand geprüft wurden.

Reaktion von Zirkonium mit Sauerstoff

PROBENMATERIAL UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die Versuche standen drahtförmige Proben der Qualität reactor grade zur Verfügung, welche hinsichtlich ihrer Reinheit und ihrer Abmessungen früheren Angaben¹⁷⁾ entsprachen. Die Versuchsproben wurden mit einem Gemisch aus 90 ml Wasser, 90 ml konzentrierter Salpetersäure und 18 ml konzentrierter Flusssäure¹⁸⁾ chemisch poliert und anschliessend durch eine Hochvakuumglühung bei 1930°K rekristallisiert. Die Kinetikuntersuchungen wurden isotherm-isobar mit nach-

gereinigtem Sauerstoff bei einem konstanten Druck von $1,5 \times 10^{-3}$ Torr im Temperaturbereich zwischen 1580 und 1930° K durchgeführt.

Zu Beginn eines jeden Versuchs wurden die Proben durch direkte Widerstandsheizung auf die gewünschte Temperatur gebracht und schrittweise begast. Dazu wurde für jeweils 30 Sek. im abgeschlossenen Reaktionsraum ein Sauerstoffdruck von $1,5 \times 10^{-3}$ Torr mit einer Konstanz von etwa $\pm 10\%$ eingestellt und die verbrauchte Gasmenge volumetrisch bestimmt. Zwischen den einzelnen Begasungsschritten mussten aus apparativen Gründen gleich lange Pausen eingeschoben werden, in denen die Drähte bei der Versuchstemperatur im Hochvakuum geglüht wurden. Diese Pausen, die zu der Begasungszeit nicht hinzugerechnet wurden, entsprachen also einer kurzen Homogenisierungsglühung von 30 Sek Dauer nach jedem Begasungsschritt. Während dieser Hochvakuumglühung veränderte sich der Sauerstoffgehalt der Proben nicht.

VERSUCHSERGEBNISSE

Die erhaltenen Kinetikkurven sind in Bild 1 zusammengestellt. Demnach fallen die Kurven innerhalb der Messfehler praktisch zusammen. In allen Fällen schliesst sich an einen leicht gekrümmten Anfangsteil ein linearer Endteil an. In Bild 1 sind die Kurven der Übersichtlichkeit wegen nur bis zum Beginn der Oxydbildung

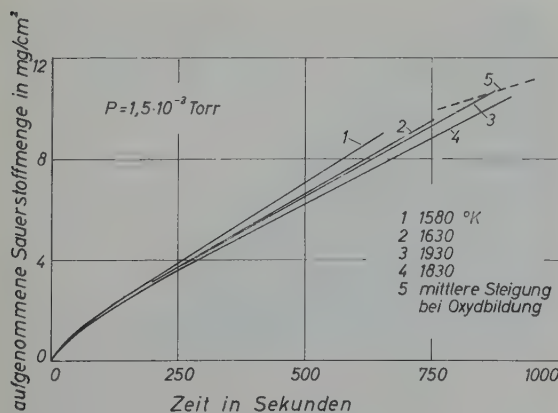


Bild 1. Kinetik der Reaktion von Zirkonium mit Sauerstoff.

gezeichnet, sie beziehen sich somit lediglich auf die reine Lösungsbildung.

Aus den Endpunkten der Lösungsbildung bzw. den Punkten des Oxydationsbeginns lassen sich die Löslichkeitsgrenzen für die einzelnen Temperaturen berechnen. Dabei liegen die ermittelten Werte zwischen 31,7 At % Sauerstoff für 1930° K und 28,5 At % für 1580° K. Diese Angaben können aber zunächst nur als Näherung betrachtet werden, da ja bei Beginn der Oxydbildung die Lösungsbildung noch nicht abgeschlossen sein muss. Die folgenden Überlegungen und später beschriebene Messungen schliessen jedoch diese Möglichkeit weitgehend aus. Unter den vorliegenden Bedingungen erhält man also eine scharfe zeitliche Trennung von Lösungsbildung und Oxydation.

Die Bildung einer festen Lösung erfolgt in mehreren atomistischen Teilschritten. Diese sind: Diffusion von Sauerstoffmolekülen im Gasraum zur Probenoberfläche, Adsorption und Dissoziation des Sauerstoffs an der Probenoberfläche, Übertritt von Sauerstoffionen in das Metallgitter und Diffusion innerhalb des Metalls. Dabei ist die Geschwindigkeit der Lösungsbildung bestimmt durch die Geschwindigkeit des langsamsten Teilschrittes. Die weitgehende Übereinstimmung der Kurven des Bildes 1 besagt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt im untersuchten Bereich nahezu temperaturunabhängig sein muss. Von den oben genannten vier Teilschritten trifft diese Forderung am besten für die Diffusion im Gasraum zu.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu überprüfen, wurde die Zahl der pro Zeiteinheit auf die Flächeneinheit auftreffenden Sauerstoffmoleküle nach gaskinetischen Gesetzen¹⁹⁾ errechnet. Hierbei besteht allerdings noch eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der im Gasraum herrschenden Temperatur. Da nämlich bei dem angewendeten Druck von $1,5 \times 10^{-3}$ Torr die freie Weglänge der Gasmoleküle ungefähr den Apparaturabmessungen entspricht, werden sowohl an der gekühlten Rezipientenwand reflektierte, als auch im Gasraum elastisch zusammengestossene Moleküle auf die Proben-

oberfläche auftreten. Unter Anwendung der Temperatur des gekühlten Rezipienten als unterer Temperaturgrenze und der Proben-temperatur als oberer Grenze erhält man den aus theoretischen Gründen zu erwartenden Bereich für die Reaktionsgeschwindigkeit von $1,1 \times 10^{-2}$ bis $2,85 \times 10^{-2}$ mg/Sek cm^2 . Experimentell ergeben sich aus Bild 1 Werte im Bereich von $1,0 \times 10^{-2}$ (1830° K, 900 Sek.) bis $2,0 \times 10^{-2}$ mg/Sek cm^2 (1580° K, 0 Sek.). Diese gute Übereinstimmung stellt den quantitativen Beweis dafür dar, dass unter den angewendeten Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit tatsächlich durch die Diffusion von Sauerstoffmolekülen im Gasraum bestimmt wird.

Es ist noch zu erwähnen, dass theoretisch ein vollkommen linearer Verlauf der Kurven des Bildes 1 zu erwarten wäre. Die Heizung der Proben führt aber zu einer anfänglichen Erwärmung des Gases und verschiedener Apparaturteile, welche erst nach 100 bis 200 Sek Begasungszeit in einen stationären Zustand übergeht. Die anfängliche Erwärmung des Gases bedingt die beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Kinetikversuche wurden über die Lösungsbildung hinaus auch in das Gebiet der Oxydbildung weitergeführt. Da der Beginn der Oxydation durch Emissionsmessungen sehr sorgfältig bestimmt wurde, können aus den zugehörigen Werten für die bis dahin aufgenommenen, gelösten Sauerstoffmengen ungefähr Angaben über die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in Zirkonium entnommen werden. Diese stimmen mit den ermittelten Werten für die Löslichkeitsgrenze (Tabelle 1), welche später an homogenisierten Proben festgestellt wurden, sehr gut überein. Eine Ausnahme stellen lediglich die Befunde bei 1580° K dar, wo die Kinetikmessungen einen um etwa 2 At % zu niedrig liegenden Wert ergaben. Die Übereinstimmung der übrigen Werte beweist, dass bei diesen Temperaturen und bei einem Druck von $1,5 \times 10^{-3}$ Torr die Diffusion von Sauerstoff in Zirkonium so rasch erfolgt, dass stets eine gleichmässige Sauerstoffverteilung über den gesamten Probenquerschnitt vorliegt und dass

zudem die Oxydation erst nach erfolgter Sättigung einsetzt.

Diese Befunde wurden durch eine rechnerische Abschätzung unter Anwendung bekannter Diffusionskonstanten für Sauerstoff in α -Zirkonium^{20,21)} geprüft. Nach dieser Abschätzung war eine gleichmässige Sauerstoffverteilung bei Temperaturen oberhalb 1700° K zu erwarten. Das Ergebnis der Versuche, dass schon bei etwa 1600° K der aufgenommene Sauerstoff gleichmässig über den Probenquerschnitt verteilt ist, steht damit in befriedigender Übereinstimmung.

Bei der Fortführung der Kinetikmessungen im Gebiet der reinen Oxydbildung erwartet man ein lineares Zeitgesetz der Oxydation, da die Diffusion im Gasraum der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Zur Berechnung der aufgenommenen Sauerstoffmenge muss die jeweilige Grenzfläche Oxyd-Gas herangezogen werden, welche aber nur für Anfang und Ende des Versuchs aus den Probenmassen bestimmt werden kann. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind bei allen Temperaturen nahezu gleich gross, sie liegen aber unter den für die reine Lösungsbildung gefundenen und aus der Theorie berechneten Werten. Dies ist damit zu erklären, dass die stärkere Wärmestrahlung des Oxyds eine stärkere Erwärmung der Umgebung und damit eine stärkere Reaktionshemmung zur Folge hat.

Die Einstellung der Temperatur von oberflächlich oxydierten Proben war nicht aus dem für blanke Drähte berechneten Zusammenhang zwischen Temperatur und Heizstromstärke¹⁷⁾ möglich, da das Gesamtmissionsvermögen dieses Oxyds zunächst nicht bekannt war. Daher wurde die wahre Proben-temperatur in diesem Fall durch pyrometrische Messung der Temperatur eines kleinen Loches in der Drahtoberfläche bestimmt (schwarzer Strahler). Das Loch hatte einen Durchmesser von 0,2 mm und eine Tiefe von etwa 0,4 mm.

REAKTIONSPRODUKT

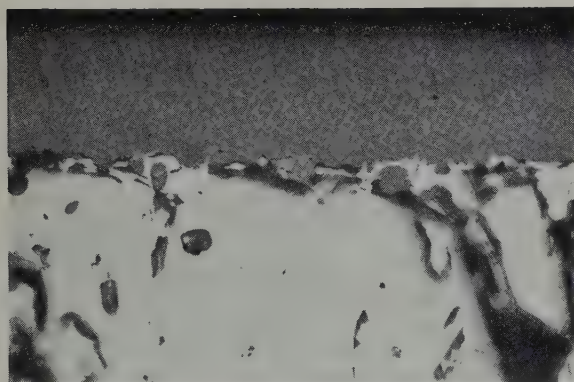
Der Aufbau der bei den Begasungsversuchen gebildeten Oxydschichten ist von der Temperatur abhängig. Bis zu 1730° K entsteht eine

hellgraue, zusammenhängende Schicht, in der einzelne, an der Oberfläche eng anliegende Nadelchen zu erkennen sind. Bei 1830°K sind die Nadeln grösser und die Schicht ist dunkler gefärbt. Bei 1930°K schliesslich wird eine rauhe, schwarz glänzende Oberfläche gebildet (Bild 2).

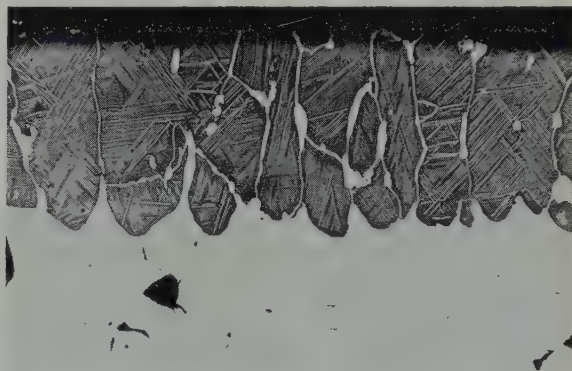
Im Querschliff (Bild 3a) ist die bei einer Begasungstemperatur von 1730°K gebildete gleichmässige, dichte Oxydschicht (dunkel) zu erkennen. Bei Temperaturen über 1850°K (Bild 3b und Bild 3c) gebildetes Oxyd enthält nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur metallische Ausscheidungen. Zudem sind in den Metallkörnern und an deren Korngrenzen Oxydteilchen ausgeschieden. Sowohl im Oxyd (dunkel) als auch im Metall (hell) sind die ausgeschiedenen



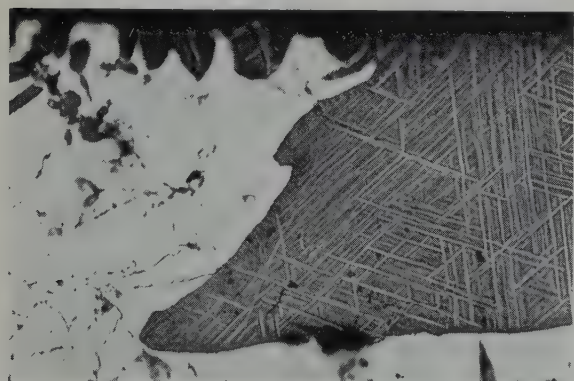
Bild 2. Oberfläche oxydierter Zirkoniumdrähte, oxidiert bei 1630°K (oben) und 1930°K (unten). $\times 10$



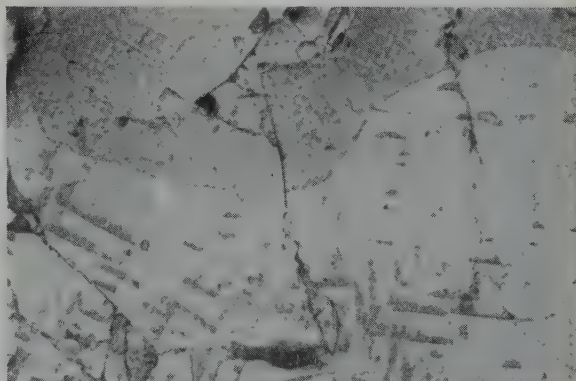
a) Gefüge der Oxydschicht bei Oxydation unterhalb von 1850°K , oxidiert bei 1730°K , 15 Minuten. $\times 160$



b) Gefüge der Oxydschicht bei Oxydation oberhalb von 1850°K , oxidiert bei 1930°K , 15 Minuten. $\times 140$



c) oxidiert bei 1930°K , 3 Minuten. $\times 300$



d) Gefüge des Metallkerns einer bei 1930°K oxidierten Probe. $\times 400$; pol. Licht.

Bild 3. Gefüge von oxidierten Proben

Partikel zur Matrix in bestimmter Weise orientiert. Bild 3d zeigt die Oxydausscheidungen im Metallkern einer bei 1930° K oxydierten Probe in stärkerer Vergrößerung. In Bild 3c erkennt man, wie bei derselben Begasungstemperatur die Oxydbildung von einzelnen Stellen ausgeht und ungleichmässig fortschreitet.

Die Gründe für die Ausscheidungen im metallischen und oxydischen Bereich werden weiter unten eingehender besprochen. Eine rasche Abkühlung der Proben in Argon brachte gegenüber der normalen, langsameren Abkühlung im Hochvakuum keine Veränderungen.

Nach röntgenographischen Untersuchungen liegt bei Raumtemperatur in allen beobachteten Oxydschichten die monokline Modifikation von Zirkoniumdioxid vor, in Übereinstimmung mit Angaben von O. Ruff und F. Ebert²²⁾. Auch die Ausscheidungen im Metall bestehen aus dieser Phase. Anzeichen für die teilweise Abschreckbarkeit der oberhalb 1320° K stabilen tetragonalen Modifikation waren im Gegensatz zu früheren Ergebnissen²³⁾ nicht vorhanden.

Konstitution des Systems Zirkonium-Sauerstoff

Die beschriebenen Widerstandsmessungen¹⁷⁾ und Kinetikuntersuchungen haben gezeigt, dass die bei höheren Temperaturen stabilen Zustände durch rasche Abkühlung auf Raumtemperatur nicht im metastabilen Zustand erhalten bleiben. Mit dieser mangelnden Abschreckbarkeit der Zirkonium-Sauerstoff-Proben dürften verschiedene Erscheinungen zusammenhängen, welche mit dem von R. F. Domagala und D. J. McPherson¹⁶⁾ (Bild 4) anhand von abgeschreckten Legierungen aufgestellten Zustandsbild nicht in Einklang zu bringen sind. Es schien daher notwendig, einige Bereiche dieses Diagramms durch Hochtemperaturmessungen neu zu bearbeiten.

AUSDEHNUNG DES ZWEIFHASENGEBIETES $\alpha + \beta$

Die Grenzen dieses Gebietes wurden durch metallographische Untersuchungen und durch Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen ermittelt.

Die metallographischen Untersuchungen seien

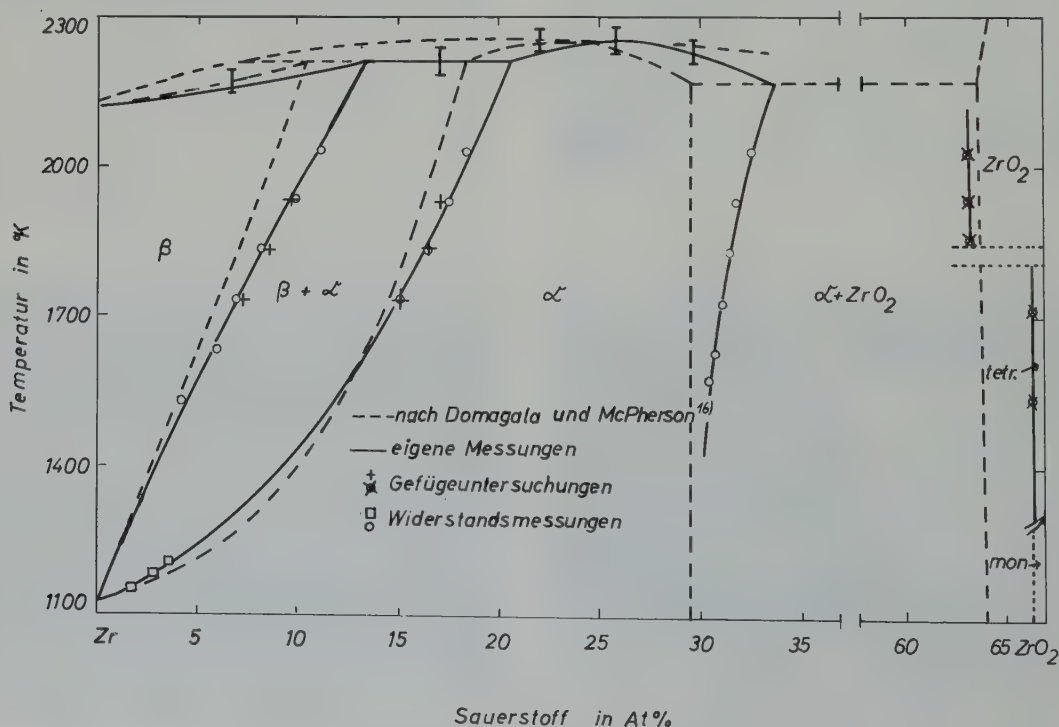


Bild 4. Teildiagramm des Systems Zirkonium-Sauerstoff.

anhand von Bild 5a erläutert. Begast man unter den beschriebenen Bedingungen einen Zirkonium-Draht mit Sauerstoff, so wird in der β -Phase Gas gelöst, bis die Stabilitätsgrenze dieser Kristallart erreicht ist. Da der langsamste Schritt dieser Reaktion die Diffusion in der Gasphase ist, wird der Sauerstoff über den ganzen Drahtquerschnitt in jedem Zeitpunkt gleichmässig verteilt sein. Nach Erreichen der Grenzkonzentration x_1 bilden sich am Umfang des Drahtes α -Kristalle mit der Konzentration x_2 . Begast man bis zur nominellen Konzen-

tionen x_1 und x_2 graphisch oder rechnerisch ermittelt werden. Im vorliegenden Fall wurde das Flächenverhältnis gleich dem Mengenverhältnis gesetzt, was bei Berücksichtigung des Ausdehnungsverhaltens²⁴⁾ von Zirkonium und des Einflusses von Sauerstoff auf das spezifische Volumen einen maximalen Fehler von 0,8 % ergibt. Die Konzentrationsangaben sind aber, wie erwähnt¹⁷⁾, insgesamt schon mit einer Ungenauigkeit von +6 % und -3 % behaftet.

Die Messungen wurden mit Proben durchgeführt, welche bei 1730, 1830 und 1930° K

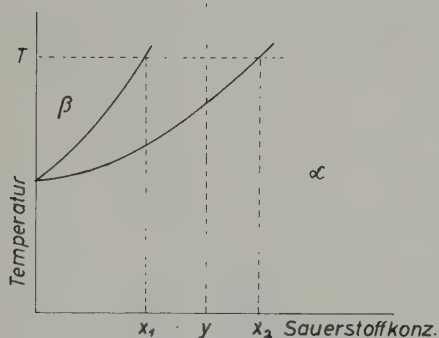


Bild 5a System Zr-O schematisch

ca 35 ×

Bild 5b

Querschliff eines Drahtes der Konz. y

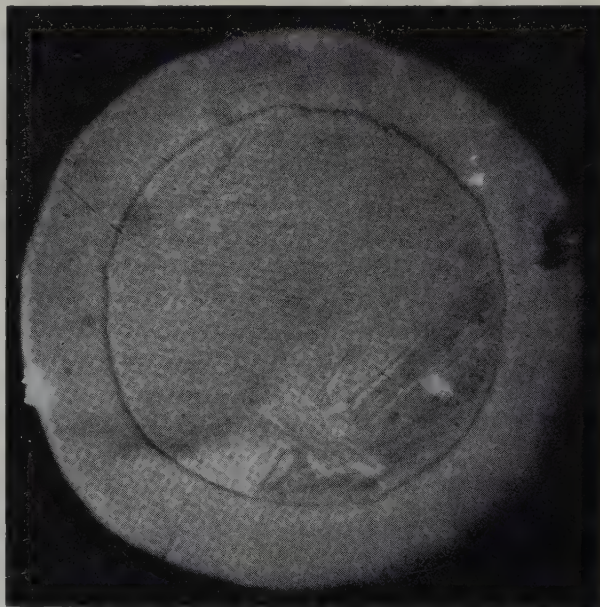


Bild 5. Bestimmung des Zweiphasengebietes α + β -Zirkonium.

tration y , so besteht die Probe aus einem Hohlzylinder aus α -Kristallen der Konzentration x_2 , welcher einen Zylinder aus β -Kristallen der Zusammensetzung x_1 umhüllt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wandelt sich β in α um, dabei ist das durch Umwandlung entstandene α von dem durch die Reaktion zwischen Gas und Metall direkt gebildeten α leicht zu unterscheiden (Bild 5b). Das im Querschliff (Bild 5b) bestimmbare Flächenverhältnis F_α/F_β ist abhängig von der nominellen Konzentration y . Aus verschiedenen Werten von F_α/F_β , die verschiedenen y -Gehalten zugehören, können die unbekannten Konzentra-

tionen x_1 und x_2 graphisch oder rechnerisch ermittelt werden. Im vorliegenden Fall wurde das Flächenverhältnis gleich dem Mengenverhältnis gesetzt, was bei Berücksichtigung des Ausdehnungsverhaltens²⁴⁾ von Zirkonium und des Einflusses von Sauerstoff auf das spezifische Volumen einen maximalen Fehler von 0,8 % ergibt. Die Konzentrationsangaben sind aber, wie erwähnt¹⁷⁾, insgesamt schon mit einer Ungenauigkeit von +6 % und -3 % behaftet.

Die Durchführung und die Ergebnisse der Widerstandsmessungen wurden bereits früher beschrieben. Nachfolgend werden deshalb nur

noch die für die Konstitution wichtigen Ergebnisse herausgestellt.

Bei den Widerstandsmessungen an vorbe-gasten Drähten mit indirekter Heizung sei auf die Kurven des Bildes 8 im ersten Teil der Arbeit¹⁷⁾ verwiesen, aus denen die Temperaturen für den Beginn der α - β -Umwandlung zu entnehmen sind. Die erhaltenen Werte sind in Bild 4 eingetragen (Quadrate). Die Untersuchungen konnten nicht über 4 At % Sauerstoff ausgedehnt werden, da die erhöhten Umwandlungstemperaturen experimentell nicht mehr erfasst werden konnten.

Hinsichtlich der Messergebnisse bei direkter Heizung sei auf das Bild 11 derselben Arbeit¹⁷⁾ verwiesen. Die dort gezeigten Widerstand-Temperatur-Kurven dienen zur Festlegung der Stabilitätsgrenzen von α - und β -Mischkristallen bei Temperaturen von 1530 bis 2030° K. Dabei waren die Phasengrenzen aus den Unstetigkeiten des Kurvenverlaufs zu entnehmen. Wie Bild 4 zeigt, stimmen die so erhaltenen Werte (Kreise) mit den metallographischen Untersuchungen gut überein. Die Ergebnisse ermöglichen die Abgrenzung des α + β -Gebietes zwischen 1130 und 2030° K. Der Bereich zwischen 1250 und 1500° K konnte zwar aus apparativen Gründen nicht direkt untersucht werden, doch gestatten die Messungen eine hinreichend sichere Interpolation in diesem Gebiet. Demnach ergibt sich gegenüber den älteren Angaben¹⁶⁾ eine leichte Verschiebung der Phasengrenzen nach höheren Sauerstoffgehalten hin.

LÖSLICHKEITSGRENZE SAUERSTOFFREICHER α -MISCHKRISTALLE

Zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze wurden Zirkoniumdrähte zunächst bei 1930° K schrittweise begast. Nach jedem Schritt wurde der Widerstand bei der Begasungstemperatur festgestellt. Anschliessend wurde der Heizstrom so verringert, dass die Probe auf 1830, 1730, 1630 und 1580° K abkühlte. Bei diesen Temperaturen wurde wiederum der Widerstand gemessen. Eine nochmalige Erhitzung auf 1930° K gestattete einen Vergleich des Widerstandes

mit dem Anfangswert vor der Temperaturbehandlung, der in allen Fällen eine Übereinstimmung von $\pm 0,1$ % erbrachte. Anschliessend wurde die Probe innerhalb von 5 Sek direkt auf 1580° abgekühlt. Nach einer erneuten Erhitzung auf 1930° K wurde das Verfahren für 1630° wiederholt und anschliessend die Begasung fortgesetzt. Dieses Vorgehen sollte den Beginn der Oxydausscheidung bei tieferen Temperaturen deutlicher erkennen lassen. Wird nämlich eine homogene α -Probe mit etwa 32 At % Sauerstoff von hohen Temperaturen langsam abgekühlt, so entstehen relativ grosse Oxydausscheidungen. Schreckt man dagegen rasch ab, so erhält man zwar feinere, aber zahlreichere Ausscheidungen, die auf den elektrischen Wider-

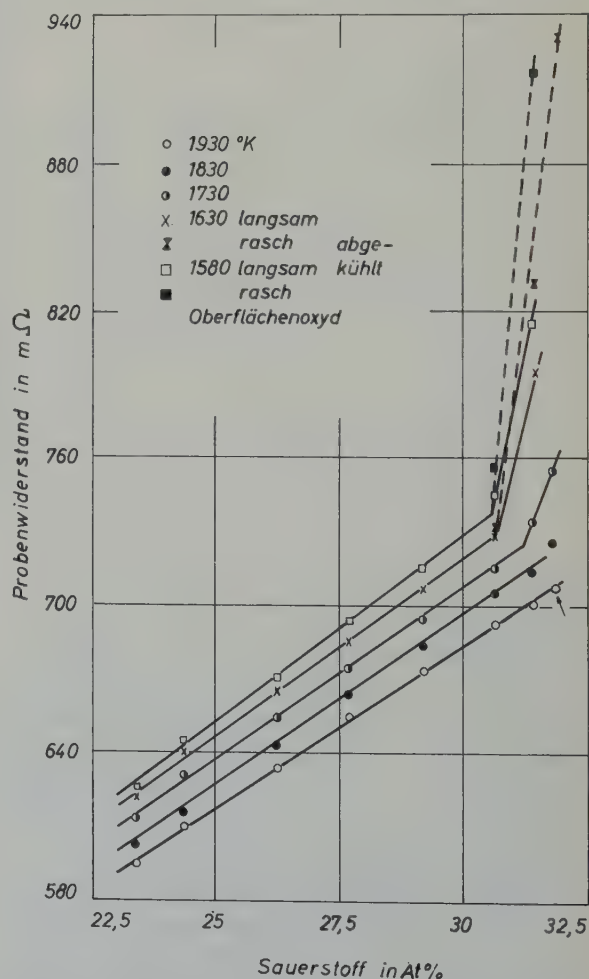


Bild 6. Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitsgrenze von α -Zirkonium.

stand einen stärkeren Einfluss ausüben als die wenigen, grösseren Partikel.

Die so erhaltenen Widerstandsisothermen (Bild 6) verlaufen im Bereich homogener α -Mischkristalle bis über 30 At % Sauerstoff hinaus erwartungsgemäss linear, wobei die Werte für langsame und für rasche Abkühlung zusammenfallen. Oberhalb von etwa 30,5 At % Sauerstoff knicken die Kurven zu höheren Widerstandswerten ab, insbesondere bei rascher Abkühlung. Die Knickpunkte der Isothermen zeigen die Löslichkeitsgrenze bei den betreffenden Temperaturen an. Die Messungen wurden abgebrochen, sobald bei der Begasung bei

Pherson hatten ihre metallographischen Beobachtungen an Proben vorgenommen, die von hohen Temperaturen abgeschreckt und dann zu Aussagen über die Verhältnisse bei den betreffenden Abschrecktemperaturen herangezogen worden waren. Zahlreiche eigene Versuche zeigten jedoch, dass der bei hohen Temperaturen stabile Zustand der sauerstoffreichen α -Mischkristalle nicht abschreckbar ist, sondern während des Abschreckens Oxyd ausscheidet. Somit kann die Temperaturabhängigkeit dieser Sättigungsgrenze nur durch Hochtemperaturversuche einwandfrei bestimmt werden.

TABELLE 1
Sättigungsgrenzen im System Zirkonium-Sauerstoff

Temp. (°K)	β -Zr O (At %)	α -Zr		ZrO ₂ O (At %)
		O (At %)	Oxydationsbeginn bei Kinetikversuchen O (At %)	
2030	11,1	18,2 u. 32,5		63,0
1930	10,0	17,5 u. 31,7	31,7	63,2
1830	8,2	16,5 u. 30,5	30,4	63,5
				(ca. 1870; $T > T_k$)
1730	7,0	15,0 u. 31,2	31,2	66,5
1630	5,9	30,7	30,5	
1580		30,4	28,5	
1530	4,0			66,5

1930° K eine Oxydbildung an der Oberfläche einsetzte. Für 1830° K lässt sich die Löslichkeitsgrenze auf diese Weise nur unsicher bestimmen. Es wurde deshalb, ebenso wie bei 2030° K, ein gesonderter Oxydationsversuch bei 1830° K durchgeführt. Die ermittelten Werte für das Lösungsvermögen sind in Bild 4 eingezeichnet (Kreise) und zusammen mit den übrigen Werten für die Sättigungsgrenzen in Tabelle 1 aufgeführt.

Nach früheren Bearbeitern¹⁶⁾ ist die Sättigungsgrenze der sauerstoffreichen α -Mischkristalle temperaturunabhängig. Diese, von den eigenen Befunden abweichende Feststellung ist mit der dort gewählten Probenherstellung leicht zu erklären. R. F. Domagala und D. J. Mc.

SCHMELZPUNKTBESTIMMUNGEN

Zur Vervollständigung der Konstitutionsuntersuchungen wurde der Schmelzpunkt einiger sauerstoffhaltiger Drähte bestimmt. Die Messungen wurden in einem Wolframrohrföfen sowie auch in der bereits erwähnten Begasungsapparatur¹⁷⁾ ausgeführt. Zur Bestimmung der betreffenden Schmelztemperaturen diente im Wolframrohrföfen die Erwärmung eines geeichten Strahlungsempfängers, während bei Benützung der Begasungsapparatur die Intensität der von der Probe ausgesandten Wärmestrahlung gemessen wurde. Dazu wurde zunächst für jede Probe die Strahlungsintensität zwischen 1530 und 2030° K in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Danach erfolgte die

Begasung bei 1930° K bis zum gewünschten Sauerstoffgehalt. Sodann wurde die Temperatur bis zum Durchschmelzen des Drahtes stetig erhöht und die Strahlungsintensität am Schmelzpunkt bestimmt. Hieraus liess sich unter Anwendung des aufgestellten Zusammenhangs zwischen Temperatur und Strahlungsintensität die Schmelztemperatur mit einer Ungenauigkeit von $\pm 30^\circ$ ermitteln. Die gefundenen Schmelzpunkte sind in Bild 4 eingetragen und stimmen recht gut mit früheren Angaben überein. Das bei etwa 24 At % Sauerstoff erwartete Maximum wird allerdings nur undeutlich wiedergegeben.

LÖSLICHKEITSGRENZE DES OXYDS

Bei der Beschreibung der Kinetikversuche wurde bereits auf metallische Ausscheidungen innerhalb der Oxydschicht von abgeschreckten Proben hingewiesen, welche nur bei Begasungen oberhalb einer ziemlich scharf ausgebildeten Temperaturgrenze von etwa 1850° K auftreten. Werden die Drahtproben unterhalb dieser Temperaturgrenze begast, so entsteht eine dichte Oxydschicht, in welcher beim Abschrecken praktisch kein Metall ausgeschieden wird. Auch in Proben mit einer anfänglich dichten Schicht, die nur ganz kurzzeitig über die erwähnte Temperaturgrenze erhitzt wurden, sind metallische Ausscheidungen in der Oxydschicht zu beobachten.

Auf Grund dieser Befunde ist zu schliessen, dass sich bei etwa 1850° K die Löslichkeit von Zirkonium in Zirkoniumdioxid innerhalb eines engen Temperaturbereiches T_k sehr stark ändert. Durch eingehende Untersuchungen wurde der Verlauf der Löslichkeitsgrenze zwischen 2030 und 1530° K festgelegt. An Hand von Bild 7a sollen die Versuche im einzelnen beschrieben werden. Zunächst wurde zur Bestimmung der Zusammensetzung c_1 an Proben, die bei 1730° K oxydiert worden waren, das Oxyd chemisch vom Metall getrennt[†], getrocknet und anschliessend bei 1150° K in einer Sauerstoffatmosphäre in wiesses ZrO_2 überführt. Aus der Gewichtszunahme bei der Aufoxydation sollte die Zusammensetzung ZrO_{2-x} des grauen Oxyds berechnet werden. Die Versuche schlugen aber fehl, weil das so erhaltene reine ZrO_{2-x} trotz scharfer Trocknung bei 570° K während der anschliessenden Oxydation immer einen Gewichtsverlust zeigte.

Danach wurde versucht, durch eine längere Oxydation bei T_1 (1730° K) (Bild 7a) metallfreies Oxyd herzustellen. Auch diese Versuche führten nicht zum Erfolg, weil der hohe spezifische Widerstand des sich bildenden Oxyds keine Beheizung der Proben im direkten Strom-

[†] 90 ml HNO_3 konz. + 18 ml HF konz. + 90 ml H_2O greift Zirkonium wesentlich stärker an als ZrO_{2-x} .

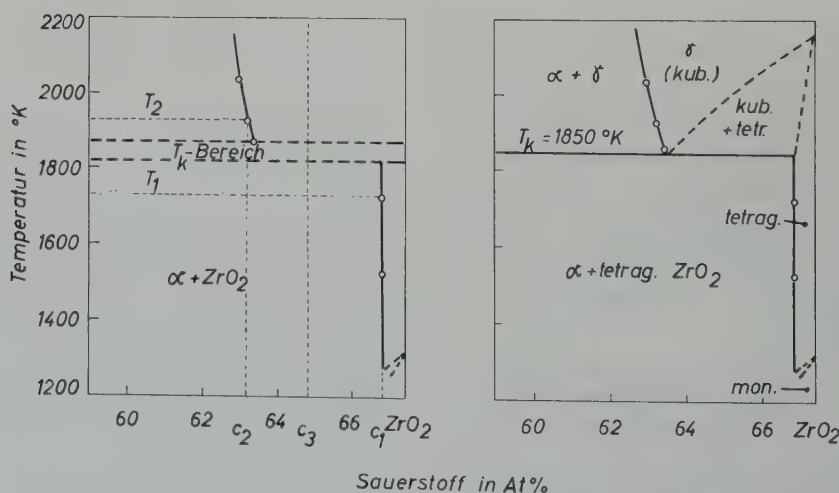


Bild 7. Löslichkeitsgrenze von Zirkoniumdioxid. a) experimentelle Befunde; b) mögliches Zustandsbild.

durchgang erlaubte. Dagegen konnte bei Temperaturen oberhalb von T_k (Bild 7a) die Oxydation so lange weitergeführt werden, bis die Drähte völlig durchoxydiert waren. Auch das so gebildete Oxyd zeigte nach dem Abschrecken immer noch metallische Ausscheidungen (Bild 8). Seine Zusammensetzung entspricht einem zunächst unbekannten Wert c_3 , der sicher über der bei Gleichgewicht mit der α -Phase vorliegenden Konzentration c_2 liegt (Bild 7a). Dennoch können diese Proben zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze c_1 herangezogen werden. Hierzu wurde zuerst das Mengenverhältnis zwischen dem Oxyd der unbekannten Zusammensetzung c_1 und dem ausgeschiedenen Metall von bekannter Zusammensetzung (Bild 4) ermittelt. Daraus wurde derjenige Teil der Gewichtszunahme berechnet, der bei einer Weiteroxydation dieser Probe zu ZrO_2 auf das Oxyd entfallen würde. Dabei ergab sich für c_1 ein Wert von 25,8 Gew % (66,5 At %) Sauerstoff bei einem möglichen Fehler von etwa ± 1 Gew %. Für eine Kontrollmessung wurde die Tatsache ausgenutzt, dass ZrO_2 während einer Hochvakuumglühung bei 2400° K in ein schwarzes Oxyd der Zusammensetzung $ZrO_{1,97}$ übergeht²⁵). Durch eine entsprechende Behandlung von handelsüblichem, kubisch stabilisiertem ZrO_2 wurde ein schwarzes Produkt erzielt, in dem sich bei der Abkühlung nur ganz wenig Metall ausschied (Bild 9). Die Sauerstoffkonzen-

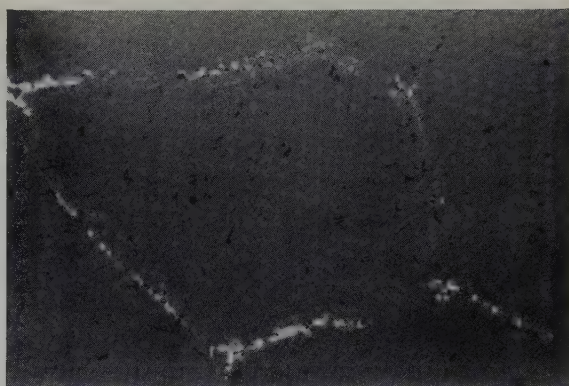


Bild 9. Technisches, kubisch stabilisiertes Zirkoniumoxyd nach einer Glühung bei etwa 2700° K; Gesamtgehalt ca. 66,5 At % O. $\times 320$

tration dieser Probe betrug 25,7 Gew % in guter Übereinstimmung mit dem ersten Wert. Bei der Auswertung dieser Versuche wurde die Annahme gemacht, dass beim Aufoxydieren in reinem Sauerstoff bei 760 Torr und 1150° K genau stöchiometrisch zusammengesetztes ZrO_2 entsteht. Trifft diese Annahme nicht zu, so sind zwar die Absolutwerte der ermittelten Oxydzusammensetzungen, nicht aber ihre relative Höhe noch zu korrigieren.

Weiterhin wurde die Sättigungskonzentration c_2 oberhalb von T_k (Bild 7a) ermittelt. Hierzu wurden verschiedene Drähte oberhalb von 1850° K mit einer Oxydrinde versehen, nach der Begasung 2 Stunden bei 1500° K ausgelagert und anschliessend auf Raumtemperatur abgeschreckt. Bild 10 gibt das Gefüge einer bei 2030° K gebildeten und entsprechend behandelten Oxydschicht wieder. Aus dem Mengenverhältnis von Oxyd bekannter Zusammensetzung c_1 zu ausgeschiedenem Metall bekannter Zusammensetzung konnte der Sauerstoffgehalt c_2 der ursprünglichen Oxydrinde ermittelt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Grenzkonzentrationen sind in den Bildern 4 und 7a eingetragen. In diesen Bildern ist die Löslichkeitsgrenze unterhalb T_k als temperaturunabhängig eingezeichnet. Tatsächlich liegt jedoch auch in diesem Gebiet ein sehr geringer Temperatureinfluss vor, wie aus Bild 11 hervorgeht. Dieses Bild zeigt das Gefüge einer bei 1730° K

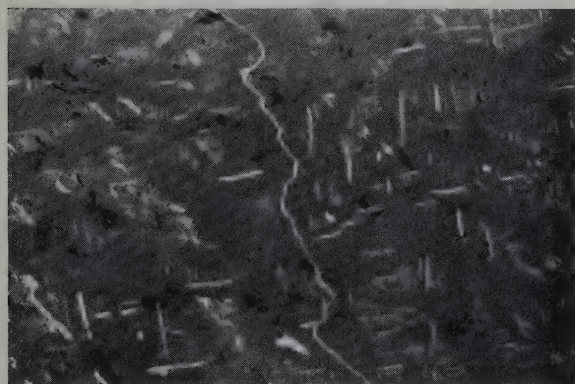


Bild 8. Gefüge einer bei 2000° K durchoxydierten Probe; Oxyd mit hellen Metallausscheidungen; graue Grundmasse 66,5 At % O, Gesamtgehalt 63,4 At % O. $\times 500$

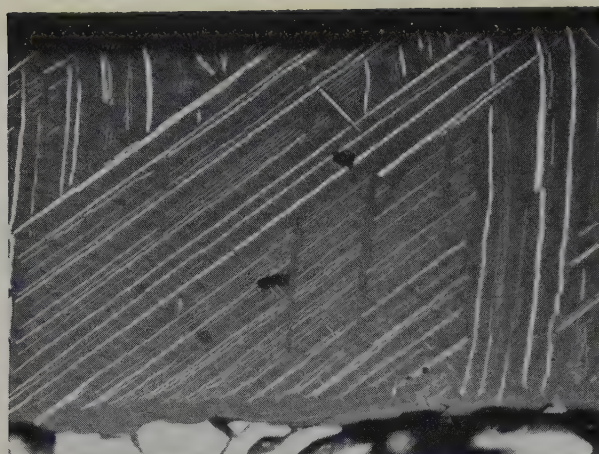


Bild 10. Gefüge einer bei 2000° K gebildeten Oxydschicht nach zweistündigem Glühen bei 1500° K.
× 200

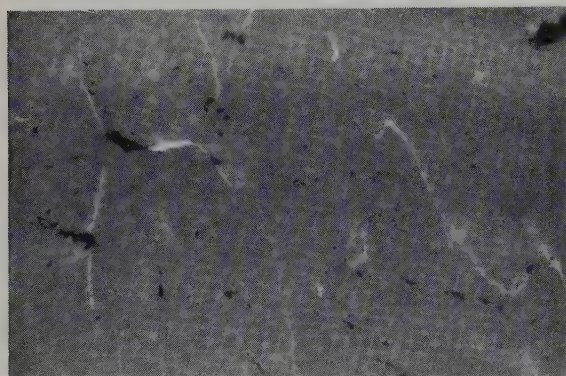


Bild 11. Gefüge einer bei 1730° K gebildeten Oxydschicht nach sofortigem Abschrecken auf Raumtemperatur. × 500

gebildeten und danach auf Raumtemperatur abgeschreckten Oxydschicht. Die Menge des ausgeschiedenen Metalls ist in diesem Fall sehr viel kleiner als nach einer Begasung oberhalb T_k (Bild 10).

Weitere Versuche zeigten, dass die Veränderung der Löslichkeitsgrenze von etwa 63,5 At % Sauerstoff oberhalb T_k auf etwa 66,5 At % unterhalb T_k in einem eng begrenzten Temperaturgebiet stattfinden muss und dass die Grenztemperatur T_k zwischen 1820 und 1870° K liegt (siehe T_k -Bereich in Bild 7a). Bild 12 beweist die Existenz dieser Grenztemperatur. Die Begasung der entsprechenden Probe erfolgte

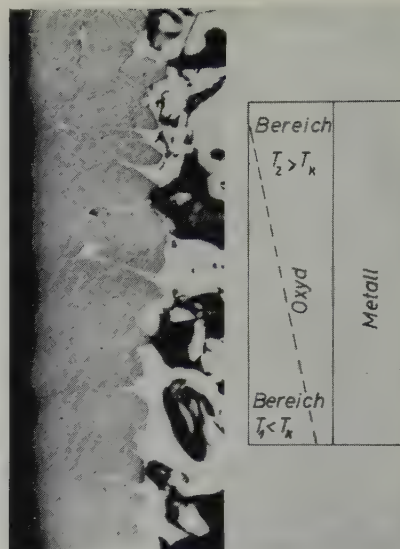


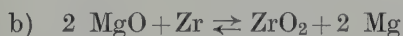
Bild 12. Gefüge einer in einem Temperaturgefälle oxydierten Probe. × 100

bei etwa 1850° K; dabei bestand infolge geeigneter Versuchsführung in radialer und axialer Richtung der Drahtprobe ein Temperaturgradient. In diesem Temperaturfeld existierte ein Bereich mit höherer Temperatur ($T_2 > T_k$), der an Bezirke mit niedrigerer Temperatur ($T_1 < T_k$) angrenzte. Das Gefüge des Übergangsbereiches zwischen zwei derartigen Bereichen zeigt Bild 12. Im Bereich höherer Temperatur wurde metallreicheres Oxyd der Zusammensetzung c_2 (Bild 7a) gebildet, so dass es beim Abkühlen zu Metallausscheidungen kam. Demgegenüber änderte das im Bezirk niedrigerer Temperatur gebildete Oxyd beim Abkühlen seinen Aufbau und seine Zusammensetzung nicht oder nur sehr wenig (Bild 11). Die in Bild 12 scharf ausgebildete Grenze zwischen beiden Bereichen zeigt wiederum, dass eine Temperaturgrenze existieren muss, an der das Lösungsvermögen, des Oxyds für Zirkonium sich nahezu sprunghaft ändert. Der Sauerstoffgehalt des Oxyds im zerfallenen Bereich konnte zu 23 Gew % oder 63,5 At % ermittelt werden.

Der in Bild 7a eingezeichnete Temperaturverlauf der Sättigungsgrenze des Oxyds und die anhand von Bild 12 beschriebene sprunghafte Änderung der Löslichkeitsgrenze bei einer

Temperatur T_k legen es nahe, ein Zustandsbild nach Art des Bildes 7b anzunehmen. In diesem Fall würde eine Hochtemperaturform γ des Zirkoniumdioxys bei T_k (etwa 1850° K) eutektoidisch in α -Zirkonium und eine metallärmere Oxydphase zerfallen. Bei dieser Hochtemperaturform könnte es sich um die kubische Modifikation von ZrO_2 handeln, welche bei reinem Zirkoniumdioxid oberhalb 2170° K existieren soll (siehe Zusammenstellung bei B. Lustmann, F. Kerze)²⁴⁾. Die tetragonale Form ist bis herab zu etwa 1320° K stabil und geht bei tieferen Temperaturen in die monokline Modifikation über. Die bisher beschriebenen Ergebnisse stellen jedoch keinen eindeutigen Beweis für die Existenz einer derartigen γ -Form des Oxyds dar.

Es wurde nun noch versucht, die hypothetische kubische Hochtemperaturform des Oxyds durch Zusätze von weiteren Oxyden zu Mischungen von Zirkonium und Zirkoniumdioxid so zu stabilisieren, dass ihr Zerfall während der Abkühlung der Proben unterdrückt und diese Phase bei Raumtemperatur beobachtet werden könnte. Bei reinem ZrO_2 lässt sich dies durch Zugabe von mehr als 1,5 Gew % MgO oder CaO erreichen¹⁵⁾. Hier führte dieses Verfahren jedoch nicht zum Erfolg, da bei hohen Temperaturen die Oxyde von Magnesium und Kalzium durch metallisches Zirkonium reduziert werden. Berechnet man die Änderungen der freien Energien bei Ablauf der Grundreaktionen



nach Literaturangaben²⁶⁾, so findet man beispielsweise für eine Temperatur von 1900° K für die Reaktion b) einen negativen, für die Reaktion a) einen zwar positiven, jedoch nur wenig vor Null verschiedenen Wert. Es ist bekannt, dass Magnesiumoxyd durch metallisches Zirkonium bei etwa 2170° K angegriffen wird²⁷⁾. Wie die durchgeführten eigenen Versuche zeigten, läuft aber auch im Fall des Kalziumoxyds die Reaktion weitgehend von links nach rechts, wobei ein Zirkonium-Sauerstoff-Mischkristall gebildet wird.

Die beschriebenen Untersuchungen gestatten also nicht, das Zustandsschaubild im Bereich der Phase ZrO_2 eindeutig festzulegen. Auch in diesem Fall liefern die mit abgeschreckten Proben ausgeführten Messungen keine sicheren Aussagen über den bei hohen Temperaturen vorliegenden Zustand. Direkte Strukturuntersuchungen bei den interessierenden Temperaturen waren deren Höhe wegen nicht durchführbar.

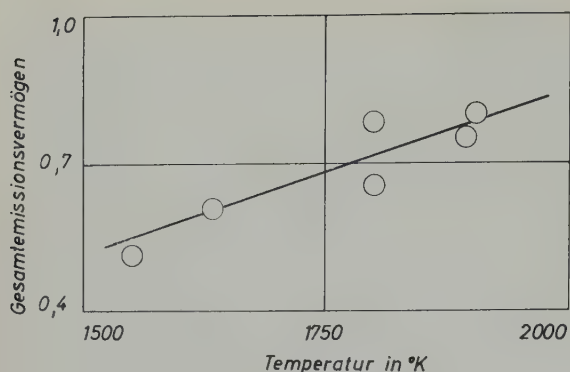
Nach Abschluss der eigenen Untersuchungen wurde noch eine Arbeit von S. C. Fuhrman²⁸⁾ bekannt, nach der die kubische Modifikation von ZrO_2 bei Raumtemperatur röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Auf Grund dieser Messungen gibt der Autor mögliche Formen des Zustandsbildes Zirkonium-Sauerstoff an. Bei den eigenen Versuchen konnten jedoch keine Anzeichen für die dort angegebene Existenz dieser Modifikation bei Raumtemperatur gefunden werden. Auch die Angaben von R. F. Domagala und D. J. McPherson¹⁶⁾ unterscheiden sich von den eigenen Befunden insofern, als diese Autoren keine sprunghafte Änderung der Sättigungsgrenze des Oxyds bei etwa 1850° K feststellen konnten.

EINIGE EIGENSCHAFTEN VON ZrO_{2-x}

Im Rahmen der beschriebenen Versuche musste das Gesamtemissionsvermögen und der ungefähre spezifische Widerstand des Oxyds bei hohen Temperaturen ermittelt werden. Das Gesamtemissionsvermögen ε konnte für Drähte, deren Oberfläche mit einer dünnen, an Zirkonium gesättigten Oxydschicht bedeckt war, aus der Temperatur T und der zugehörigen elektrischen Heizleistung N mit Hilfe der Formel

$$\varepsilon = \frac{N}{\sigma(T^4 - T_0^4)}$$

berechnet werden. Dabei bedeutet σ die Strahlungskonstante und T_0 die Temperatur des Vakuumkessels. Die Proben temperatur T wurde pyrometrisch an einem kleinen Loch der Proben bestimmt. Wie Bild 13 zeigt, steigt ε im Gebiet zwischen 1500 und 2000° K etwa linear mit der Temperatur an.

Bild 13. Emissionsvermögen des Oxydes ZrO_{2-x} .

Der spezifische Widerstand des Oxyds bei hohen Temperaturen ($T > T_k$) konnte aus Messungen an Proben abgeschätzt werden, bei welchen nach längerer Oxydation das Metall vollständig in Oxyd übergegangen war. Da eine vollständige Oxydation bis zum Kern immer nur bei einem kurzen Stück der insgesamt 200 mm langen Drahtproben erreicht werden konnte, waren Strom-Spannung-Messungen wegen des Einflusses der nicht durchoxydierten Probenbereiche nicht anwendbar. Der spezifische Widerstand ϱ wurde daher aus der Temperatur T , dem Heizstrom I , dem Emissionsvermögen ε (Bild 13) und dem Drahtdurchmesser d nach folgender Formel ermittelt

$$I = \frac{\pi d}{2} \sqrt{\frac{d\varepsilon(T^4 - T_0^4)}{\varrho}}$$

Dabei ergab die Berechnung von ϱ für ein Oxyd mit 64,5 At % Sauerstoff und für Temperaturen zwischen 1700 und 2000° K Werte zwischen $6,6$ und $3,2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, sowie dem Fernmelde-technischen Zentralamt der Deutschen Bundespost in Darmstadt sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1) J. W. Hickman und E. A. Gulbransen, *Anal. Chem.* **20** (1948) 158
- 2) E. A. Gulbransen und K. F. Andrew, *Trans. AIME* **185** (1949) 155
- 3) E. T. Hayes und A. H. Roberson, *J. Electrochem. Soc.* **96** (1949) 142
- 4) M. W. Mallett und H. R. Nelson, C. A. Papp, Battelle (USA) Report, BML-727 (1952)
- 5) J. Belle und M. W. Mallett, *J. Electrochem. Soc.* **101** (1954) 339
- 6) E. A. Gulbransen und K. F. Andrew, *Trans. AIME* **209** (1957) 394
- 7) R. G. Charles, S. Barnett und E. A. Gulbransen, *Anal. Chem.* **212** (1958) 101
- 8) O. Zmeskal, M. Brey, Oak Ridge (USA) Report, ORO-204 (1959)
- 9) G. R. Wallwork und A. E. Jenkins, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 10
- 10) H. A. Porte, J. G. Schnizlein, R. C. Vogel und D. F. Fischer, *J. Electrochem. Soc.* **107** (1960) 506
- 11) I. I. Korobkov, D. V. Ignatov, A. I. Yevstyukhin und V. A. Yamalyanov, *Genfer Bericht P/2054* (1958)
- 12) A. Gambrey, G. Chaudron "14ème Congr. Chim. Ind. Paris" (1934), entnommen aus Lustman-Kerze ²⁴)
- 13) S. D. Fulkerson, Oak Ridge (USA) Report, ORNL-2856 (1960)
- 14) E. Kauer, O. E. Klinger und A. Rabenau, *Zeitschr. Elektrochem.* **63** (1959) 927
- 15) A. Dietzel und H. Tober, *Ber. deutsch. keram. Ges.* **30** (1953) 47, 71
- 16) R. F. Domagala und D. J. McPherson, *Trans. AIME* **200** (1954) 238
- 17) E. Gebhardt, H.-D. Seghezzi und W. Dürrschnabel, *J. Nucl. Mat.* **4** (1961) 255
- 18) F. M. Cain Jr., in "Zirconium and Zirconium Alloys" (Amer. Soc. Metals, 1953) 176
- 19) S. Dushman, *The Scientific Foundations of Vacuum Technique* (Wiley & Sons, New York, 1958)
- 20) P. Pemsler, *J. Electrochem. Soc.* **105** (1958) 315
- 21) M. W. Mallett, W. M. Albrecht und R. R. Wilson, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 181
- 22) O. Ruff und F. Ebert, *Z. anorg. und allgem. Chemie* **180** (1929) 19
- 23) W. M. Cohn und S. Tolksdorf, *Z. phys. Chemie* **B 8** (1930) 331
- 24) B. Lustman und F. Kerze Jr., *The Metallurgy of Zirconium* (McGraw-Hill, New York, 1955)
- 25) R. J. Ackerman und R. J. Thorn, Argonne (USA) Report, ANL-5824 (1958)
- 26) O. Kubaschewski und E. LL. Evans, *Metallurgical Thermochemistry* (Pergamon Press, London, 1955)
- 27) G. Economos und W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **36** (1953) 403
- 28) S. C. Fuhrman, General Electric (Vallecitos, USA) Report, GEAP-3208 (1959)

UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM ZIRKONIUM-SAUERSTOFF

TEIL 3

ÜBER DAS REKRISTALLISATIONSVERHALTEN VON ZIRKONIUMDRÄHTEN †

ERICH GEBHARDT, HANS-DIETER SEGHEZZI und WOLFGANG DÜRRSCHNABEL

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Deutsche Bundesrepublik

Eingegangen am 23. Februar 1961

Es wurde der Einfluss einer Hochvakuumglühung bei 1930° K auf den Raumtemperaturwiderstand und die Rekristallisationstextur von Zirkoniumdrähten untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass der Widerstand mit der Glühzeit auf einen konstanten Endwert abfällt und im α -Zustand eine doppelte Fasertextur mit den hexagonalen Richtungen [110] und [101] als Faserachsen auftritt.

The influence of a high vacuum anneal at 1930° K on the electrical resistance at room temperature, and on the recrystallisation texture was determined. It was found that the resistance reaches a constant end

value with increasing annealing time, and that in the α phase a double fibre texture arises with the hexagonal directions [110] and [101] as fibre axes.

On a étudié l'influence d'un recuit sous vide élevé à 1930° K sur la résistance à la température ambiante et la texture de recristallisation de fils de zirconium. On a établi que la résistance diminuait avec la durée de recuit pour atteindre une valeur finale constante, et qu'une texture de fibre double apparaissait dans l'état α avec les directions hexagonale [110] et [101] comme axes de fibre.

W. G. Burgers und Mitarbeiter ¹⁾ haben die Zieh- und Rekristallisationstextur von α -Zirkonium verschiedener Reinheit untersucht. Sie stellten für Jodid-Zirkonium eine Ziehtextur mit der hexagonalen Richtung [1 $\bar{1}$ 0] als Faserachse fest ††. Bei Magnesium-reduziertem Zirkonium zeigte sich eine Orientierung ohne deutlich ausgeprägte Vorzugsrichtung, bei der die Basisebene (002) parallel zur Drahtachse lag. Nach einer Rekristallisation zwischen 750 und 1070° K hatte sich in beiden Fällen eine Textur mit der [110]-Richtung in der Faserachse eingestellt. Der Unterschied zwischen den Verformungstexturen bei den beiden Metallsorten wurde auf voneinander abweichende Ziehverfahren zurückgeführt. Dabei waren die Drähte aus Jodid-Zirkonium wie üblich in einer metallischen Umhüllung kalt gezogen worden,

während die Drähte aus Magnesium-reduziertem Metall ohne Hülle, aber mit Zwischenglühungen verformt worden waren. Dadurch entstand bei diesen eine Mischtextur mit Verformungs- und Rekristallisationsanteilen, wobei keine ausgezeichnete Richtung festgestellt werden konnte.

Bei den eigenen Untersuchungen wurde die Ziehtextur an Drähten aus Jodid-Zirkonium und reactor-grade Zirkonium (Mg-reduziert) mit ca. 1 mm Durchmesser untersucht. Ausserdem wurde der Einfluss einer Hochvakuumglühung im Gebiet der β -Phase bei 1930° K auf Textur und Widerstand ermittelt. Die Glühungen wurden in Schritten von 5 bis 10 Min Dauer ausgeführt und die Proben zwischen den einzelnen Schritten zur Widerstandsmessung auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei wurde jedesmal die Umwandlung von der kubisch raum-

† Teil 3 der von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der Technischen Hochschule Stuttgart genehmigten Doktor-Dissertation von W. Dürrschnabel.

†† Die Indizierung der hexagonalen Richtungen bezieht sich auf die hexagonale Elementarzelle mit den Kanten a_1 , a_2 ($= a_1$), c .

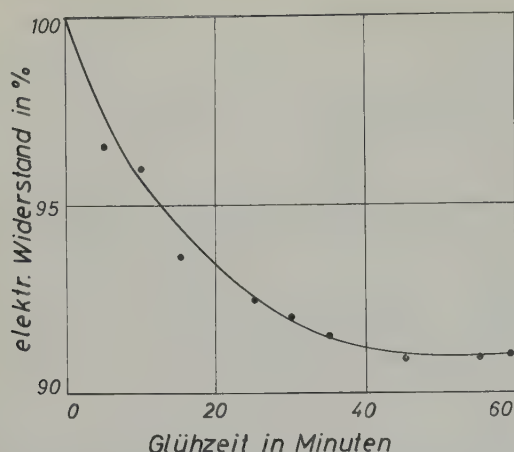


Bild 1. Verringerung des Raumtemperaturwiderstandes durch eine Glühung bei 1930° K und 5×10^{-6} Torr.

zentrierten β -Phase in die hexagonale α -Phase durchlaufen, welche bei reinem Zirkonium bei etwa 1135° K stattfindet. Die Aufheizzeit der Drähte betrug etwa 20 Sek; bei der Abkühlung waren die Proben in etwa 25 Sek auf ca. 750° K erkaltet.

In Bild 1 ist die Wirkung einer derartigen Glühung auf den Widerstand bei Raumtemperatur dargestellt. Dieser nimmt mit der Glühzeit deutlich ab, bis nach etwa 45 Min ein konstanter Wert erreicht wird. Als Ursache dieses Widerstandsabfalles können folgende Vorgänge in Betracht gezogen werden:

a) Desorption von gelöstem Wasserstoff während der genannten Hochvakuumglühung. Da aber der Wasserstoff erfahrungsgemäss schon

beim ersten Glühschritt entweicht, kann der danach weiter stattfindende Widerstandsabfall auf diese Weise nicht erklärt werden.

b) Ausbildung einer Rekristallisationstextur. Ein Einfluss derselben auf den elektrischen Widerstand ist bei hexagonalen Metallen infolge ihrer Anisotropie immer gegeben.

c) Kornwachstum im β -Gebiet, wobei einem grobkörnigen Gefüge ein kleinerer spezifischer Widerstand zugeschrieben wird, als einem feinkörnigen. W. G. Burgers und Mitarbeiter^{2,3)} haben in mehreren Untersuchungen gezeigt, dass die einzelnen Körner der Hochtemperaturphase β beim Abkühlen einheitlich in α -Körner zerfallen und dass bei einer anschliessenden Aufheizung ins β -Gebiet das ursprüngliche β -Korn wieder gebildet wird. Das Kornwachstum im β -Gebiet wird also durch eine nachfolgende Phasenumwandlung nicht beeinträchtigt.

Die Rekristallisation und das Kornwachstum sind bekanntlich zeitabhängig und können somit als Deutung für den Verlauf der in Bild 1 gezeigten Kurven herangezogen werden. Nach den beschriebenen Glühungen hatten die Proben eine doppelte Fasertextur nach [110] und [101], während die ermittelten Ziehtexturen mit den Angaben von W. G. Burgers und Mitarbeitern¹⁾ übereinstimmten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die nach einer Rekristallisation im β -Gebiet gefundene Textur unterscheidet sich von der nach einer Rekristallisation im α -Gebiet¹⁾

TABELLE 1

Zieh- und Rekristallisationstexturen von Zirkoniumdraht

Zirkoniumsorte	Proben-Durchmesser (mm)	Ziehtextur	Rekrist. Textur	
			750–1070° K ¹⁾	1930° K
reactor grade	1,0 und abgeätzt auf 0,5	(002) Ebene in der Drahtachse, keine Richtung ausgezeichnet	[110]	[110]; [101]
Jodid-Zirkonium	0,6	[110]	[110]	[110]; [101] sehr grobkörnig

festgestellten durch den zusätzlichen Anteil einer [101]-Fasertextur. Da eine teilweise Rekristallisation der Drähte während der Heizperiode infolge der kurzen Aufheizzeit von etwa 20 Sek ausser Betracht bleiben kann und nach J. W. Glenn und S. F. Pugh⁴⁾, sowie J. H. Keeler und Mitarbeitern⁵⁾ eine vorhandene Textur durch wiederholtes zyklisches Durchlaufen der Umwandlung nicht verändert wird, kann angenommen werden, dass die beschriebene doppelte Fasertextur die Rekristallisationstextur des β -Zirkonium wiedergibt. Dabei wird der von W. G. Burgers²⁾ angegebene Orientierungszusammenhang der beiden Gittertypen zu Grunde gelegt. Demnach entsteht aus (110) kub. \rightarrow (002) hex und aus [111] kub \rightarrow [110] hex. Aus der schematischen Darstellung in Bild 2, in der die Atomverlagerungen der

Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet sind, ist zu entnehmen, dass die Faserachsen [110] und [101] im hexagonalen Gitter den kubischen Richtungen [111] und $[\bar{1}\bar{1}1]$ entsprechen. Die festgestellte Textur wird also verständlich, wenn man annimmt, dass sich bei der Rekristallisation im β -Gebiet die Raumdiagonalen der kubischen Kristalle in die Drahtachse einstellen und bei der Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ in die angeführten hexagonalen Richtungen übergehen. Die doppelte Fasertextur tritt dabei schon nach dem ersten Glühschritt auf und wird durch die nachfolgenden Glühungen nicht mehr verändert. In ähnlichen Untersuchungen an kaltgewalzten Blechen haben J. H. Keeler und A. H. Geissler⁶⁾ durch Beobachtungen der Textur im α -Zustand nach einer Rekristallisationsglühung im β -Gebiet bei 1670° K festgestellt, dass β -Zirkonium bei der Rekristallisation eine Würfelftextur nach (100) [100] ausbildet.

Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, sowie dem Fernmelde-technischen Zentralamt der Deutschen Bundespost in Darmstadt sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1) W. G. Burgers, J. D. Fast und F. M. Jacobs, Z. Metallkunde 29 (1937) 410
- 2) W. G. Burgers, Physica 1 (1934) 561
- 3) W. G. Burgers und J. A. Ploos v. Amstel, Physica 5 (1938) 305
- 4) J. W. Glenn und S. F. Pugh, Acta Met. 2 (1954) 520
- 5) J. H. Keeler, W. R. Hibbard Jr. und B. F. Decker, Trans. AIME 197 (1953) 932
- 6) J. W. Keeler und A. H. Geissler, Trans. AIME 203 (1955) 395

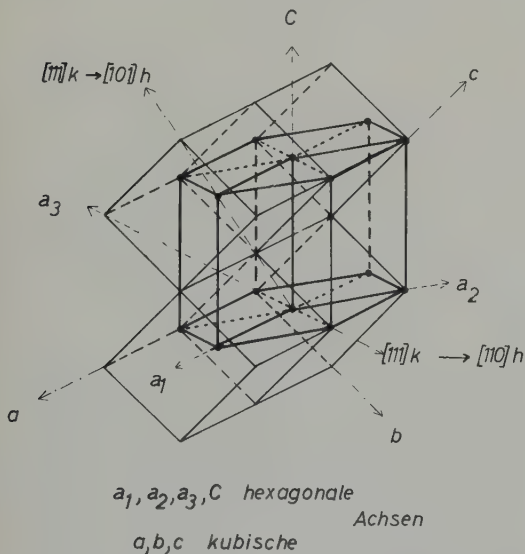


Bild 2. Zusammenhang zwischen A_2 - und A_3 -Gitter.

THE MORPHOLOGY OF SURFACE REACTION PRODUCTS ON ALUMINUM †

R. K. HART and W. E. RUTHER

Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Ill.

Received 28 February 1961

This paper describes part of a series of investigations into the film growth on aluminum and aluminum-1% nickel alloys, and is limited to films produced by heating in vacuo and dry air at 350° C and 540° C, in water vapor at 350° C, in superheated steam at 540° C and 600 psi and by anodic oxidation in ammonium tartrate.

The oxide growths were viewed electron optically in silhouette and were found to take on various shapes such as "chunky" outcrops, platelets and whiskers. These outcrops nearly always consisted of well crystallized material, often single crystals, which was in contrast to the structure of the general surface films.

Besides finding "amorphous" and gamma alumina (γ - Al_2O_3) films a lambda phase (orthorhombic, pseudo-tetragonal, $a = b = 7.63 \text{ \AA}$, $c = 2.89 \text{ \AA}$) was found on the Al-Ni alloy at 540° C in vacuo and a θ -phase (monoclinic?, $a = 5.7 \text{ \AA}$, $b = 2.92 \text{ \AA}$, $c = 11.9 \text{ \AA}$) on both aluminum and the Al-Ni alloy when heated in dry air at 350° C and also 540° C.

Reaction of these materials with steam led to the formation of both corundum (α - Al_2O_3) and gamma alumina.

Le mémoire rend compte d'une partie des résultats obtenus au cours de recherches sur la croissance du film superficiel sur l'aluminium et sur l'alliage Al-Ni à 1 % de nickel; il se limite à l'étude des films obtenus par chauffage sous vide et dans l'air sec à 350° C et 540° C, dans la vapeur d'eau à 350° C, dans la vapeur surchauffée à 540° C et 600 psi (42,2 kg/cm²), et par oxydation anodique dans le tartrate d'ammonium.

L'aspect des couches d'oxyde était observé par microscopie électronique; divers faciès tels que excroissances, lamelles et aiguilles ont pu être ainsi mis en évidence. Ces excroissances presque toujours étaient bien cristallisées, souvent même monocristallines, ce qui contrastait avec la structure des films superficiels obtenus en général.

En plus des films constitués par de l'alumine

"amorphe" et de l'alumine gamma (Al_2O_3 - γ) une phase lambda (orthorhombique, pseudo-quadratique, $a = b = 7.63 \text{ \AA}$, $c = 2.89 \text{ \AA}$) a été mise en évidence sur l'alliage Al-Ni chauffé à 540° C sous vide, et une phase θ (monoclinique?, $a = 5.7 \text{ \AA}$, $b = 2.92 \text{ \AA}$, $c = 11.9 \text{ \AA}$) tant sur l'aluminium que sur l'alliage Al-Ni, quand ceux-ci étaient chauffés dans l'air sec aussi bien à 350° C qu'à 540° C.

La réaction de ces matériaux avec la vapeur a donné lieu à la formation tant du corindon (Al_2O_3 α) que de l'alumine gamma.

Dieser Artikel beschreibt teilweise eine Serie von Untersuchungen über das Filmwachstum auf Aluminium und Aluminium-1%-Nickel-Legierungen. Er ist beschränkt auf Filme, die durch Erhitzen im Vakuum und trockener Luft bei 350° C und 540° C, in Wasserdampf bei 350° C, in überhitztem Dampf bei 540° C und 600 psi (42,2 kg/cm²) und durch anodische Oxydation in Ammonium-Tartrat erzeugt wurden.

Das Oxydwachstum wurde elektronenoptisch als Silhouette beobachtet, und man fand verschiedene Gestalten wie beispielsweise an die Oberfläche tretende klotzartige Stücke, Platten und Nadeln. Diese Stücke bestanden nahezu ausnahmslos aus gut kristallisiertem Material, oft aus Einkristallen, welche einen sichtlichen Gegensatz zur Struktur des allgemeinen Oberflächenfilms bildeten.

Ausser den gefundenen "amorphen"- und Gamma-Aluminium-Oxyd-Filmen (γ - Al_2O_3) wurde eine Lambda-Phase (orthorhombisch, pseudo-tetragonal, $a = b = 7.63 \text{ \AA}$, $c = 2.89 \text{ \AA}$) gefunden, die sich bei Al-Ni-Legierungen bei 540° C im Vakuum bildet, sowie weiterhin eine θ -Phase (monoklinisch?, $a = 5.7 \text{ \AA}$, $b = 2.92 \text{ \AA}$, $c = 11.9 \text{ \AA}$), die sowohl auf Aluminium als auch auf Aluminium-Nickel-Legierungen erscheint, wenn diese in trockener Luft auf 350° C und 540° C erhitzt werden.

Die Reaktionen dieser Materialien mit Dampf führen zur Bildung von Korund (α - Al_2O_3) und Gamma-Aluminium-Oxyd.

† This work was done under the auspices of the U.S. Atomic Energy Commission.

1. Introduction

In a recent investigation¹⁾ the mode of film growth on aluminum in high temperature water was investigated by direct examination of corrosion products in the electron microscope. In view of the interesting oxide growths observed on the surface of corroded aluminum, it was decided to extend this investigation to oxide films produced on aluminum in gaseous environments at elevated temperatures: this study also includes anodically formed surface films.

An up-to-date review of the results of structural studies on oxide films produced by heating Al in air at between 400° C and 700° C is given in a paper by Aylmore, Gregg and Jepson²⁾. These investigations have shown the films to be either "amorphous" or a mixture of "amorphous" and crystalline gamma alumina; the film structure being determined by the rapidity of heating and the time that a specimen was kept at temperature.

The reaction products on aluminum and Al-Fe-Ni alloys after reaction with steam have been studied by X-ray methods³⁾. It was found that the critical point temperature of water (374° C at 3206 psi abs.) determines the existence of two domains of oxide formation. At temperatures above this critical point the reaction product is corundum, whereas below the critical point boehmite (α -Al₂O₃·H₂O) is formed. Patterns from some samples heated in the range 350° C to 400° C contained evidence that some gamma alumina is also formed. However, the exact conditions for gamma alumina formation were not determined.

No previous investigations on the high temperature oxidation products of Al-1 % Ni alloys appear to have been reported in the literature, although the corrosion products formed on these alloys in high temperature water have been extensively studied.

The structure of anodic films formed under a variety of operating conditions was studied by Harrington and Nelson⁴⁾. The halo patterns from these coatings were found to vary slightly according to the electrolyte and formation con-

ditions. Kerr⁵⁾ analyzed films produced at 50 volts in ammonium borate and found them to be composed of nearly amorphous oxide plus a small percentage of gamma alumina. These films should be essentially similar to those formed in ammonium tartrate, which are at present under investigation.

2. Experimental

Specimens of both pure aluminum and aluminum-1 % nickel-0.1 % titanium (Alloy No. A255) were prepared by punching out 2.3 mm diameter discs from 0.125 mm thick cold rolled foil. The aluminum sheet contained 7 ppm iron, 4 ppm copper, 12 ppm silicon and <2 ppm magnesium. The aluminum-nickel-titanium alloy was made from this pure aluminum stock, reagent grade nickel and crystal bar titanium.

A 0.250 mm hole was drilled in the center of each disc, deburred and then mechanically polished with metal polish on a tapered wooden dowel. After degreasing the discs were electropolished in a 1:9 (by volume) perchloric acid/acetic acid bath operating at 60 V.

The reaction vessel for heating the discs in controlled atmospheres was a quartz tube furnace operated at either 350° C or 540° C. The system contained the necessary valving for evacuating or introducing dried gases and water vapor. The vacuum system was capable of maintaining a vacuum of 5×10^{-6} mm of mercury.

When reaction with dried oxygen or air was desired, the gas was passed at a rate of 2 liters per hour through two tubes of Drierite followed by two tubes of magnesium perchlorate. The water vapor atmosphere used in these experiments was obtained by bubbling a stream of tank helium at a rate of 2 liters per hour through two tubes of water maintained at $50 \pm 0.5^\circ$ C.

Reaction with superheated steam was carried out in a refreshed steam autoclave operating at 540° C and 600 psi. The small discs were encased in platinum gauze baskets to prevent loss and damage.

Only one electrolyte was used in the anodizing

experiments. This electrolyte was made up of 3.2 % ammonium tartrate solution and adjusted with tartaric acid to pH 5.4 at 26° C. High purity aluminum foil was anodized in this electrolyte until continuous clear coatings were obtained. At this stage the disc specimens were anodized at either 50 or 100 volts for 20 minutes, the bath temperature being 26° C.

Examination of specimens was carried out in a Siemens Elmiskop I electron microscope operated with a double condenser at 80 kV. Diffraction patterns from selected areas of the various oxide growths were calibrated against thallium chloride which was evaporated directly onto the specimen surface.

3. Results

3.1. HEATING IN VACUO

Aluminum after heating for 10 min at 350° C appeared the same as after electropolishing, except for an occasional outcrop as shown in fig. 1. These outcrops varied from 2.5 to 3 μ in height. Diffraction patterns from selected areas consisted of rings which corresponded to the main diffractions of gamma alumina (ASTM Card No. 3-0914).



Fig. 1. Oxide outcrop on aluminum disc after heating in vacuo for 10 min at 350° C. $\times 16\,000$.

After heating for 1 hour at 540° C, the general surface was still very smooth and instead of outcrops two whiskers were seen, each occurring on a different specimen. These had L/D ratios (ratio of the whisker length to diameter) of 12 and 40. They were too thick to give diffraction



Fig. 2a. Outcrop on A255 alloy disc after heating in vacuo for 1 h at 540° C. $\times 16\,000$.

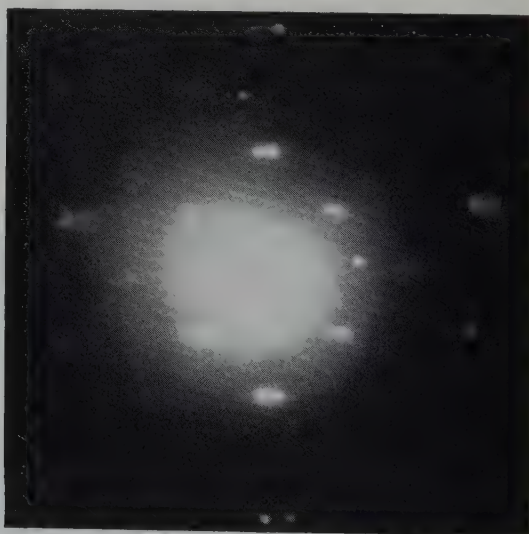


Fig. 2b. Electron diffraction pattern from outcrop shown in (a).

patterns: the general surface was still gamma alumina.

The surface of A255 alloy after heating at 540° C for one hour was also generally smooth. Very isolated outcropping similar to that shown in fig. 2(a), was observed as well as an occasional whisker with L/D ratio of 40. The diffraction pattern from the outcrop shown in fig. 2(a), was closely similar to the pattern of the lambda-phase of alumina given by Cowley⁶). The observed " d " spacings and those given by Cowley are recorded in table 1. The pattern, which shows this outcrop to be more than one crystallite, is shown in fig. 2(b). Cowley found this lambda-phase when aluminum foil was heated on a nickel supporting grid at 450–600° C in air and reported the structure as approximately 3 Ni 0.5 Al₂O₃.

TABLE 1

Diffraction data for lambda-phase of alumina, orthorhombic, pseudo-tetragonal, $a = b = 7.63$ Å, $c = 2.89$ Å

d spacings observed (Å units)	d spacings-cowley (Å units)	hkl
3.45	3.45	210
2.89	2.87	001
2.67	2.69	101, 220
2.49	2.55	111, 300
2.40	2.42	310
1.81	1.79	330
1.73	1.71	420, 321
1.57	1.568	411
1.50	1.521	430, 331
1.35	1.353	440, 202

3.2. HEATING IN DRY AIR AND OXYGEN

The surfaces of aluminum discs which had been heated at either 350° C or 540° C for periods of time up to 479 hours appeared the same as the as-polished surfaces except for the very occasional appearance of an outcrop similar to that shown in fig. 3(a). These outcrops varied in height above the surface from 3 to 10 microns. Diffraction patterns from those outcrops consisted of spotty rings (see fig. 3(b)), and fitted well to the ASTM X-ray data for theta alumina; ASTM 9-440, monoclinic?

$a = 5.7$ Å, $b = 2.92$ Å, $c = 11.9$ Å. The measured and X-ray " d " spacings are listed in table 2.

Outcrops similar to that shown in fig. 3(a), were also observed on A255 alloy discs. The general surface of these discs was also found to be slightly roughened.

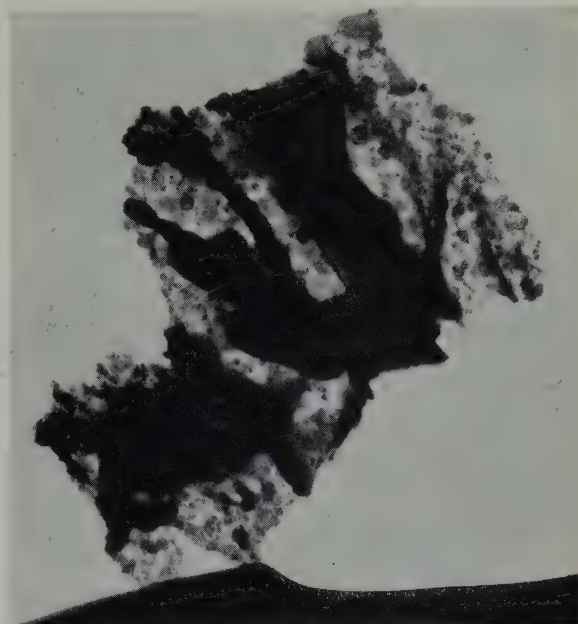


Fig. 3a. Oxide outcrop on aluminum disc after oxidation in dry air for 479 h at 540° C. $\times 20\,000$.

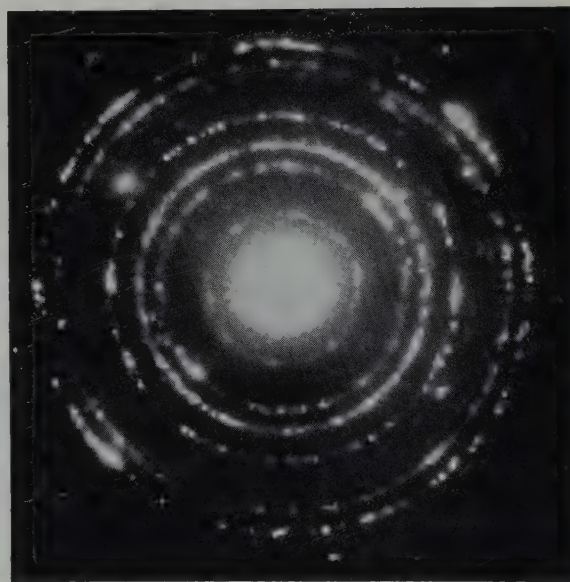


Fig. 3b. Electron diffraction pattern from outcrop shown in (a).

TABLE 2
Measured data and X-ray powder data for
theta alumina

Measured d (in Å)	X-ray d (in Å)	hkl
	5.25	100
4.58	4.55	10 $\bar{2}$
3.52	3.56	102
2.86	2.87	004
2.74	2.74	200
2.58	2.58	11 $\bar{1}$
2.44	2.45	111
2.32	2.325	104
	2.26	11 $\bar{3}$
	2.17	?
	2.13	?
2.09	—	—
2.04	2.03	11 $\bar{3}$, 21 $\bar{1}$
	1.92	006, 211
1.86	—	—
1.83	—	—
	1.81	015
1.79	—	—
1.74	1.745	30 $\bar{4}$
1.66	—	—
1.63	1.625	11 $\bar{5}$, 302
1.56	1.55	31 $\bar{3}$
	1.495	311
1.48	—	—
	1.461	020
1.44	1.435	008, 017
	1.41	40 $\bar{2}$
1.39	1.395	12 $\bar{2}$, 21 $\bar{5}$
1.37	—	—
1.35	1.351	?
1.30	1.293	220
1.28	—	—
1.265	1.265	31 $\bar{7}$, 41 $\bar{1}$
1.24	1.235	124

Note: The intensity of diffractions have not been included because of the spotty nature of the diffraction rings.

3.3. HEATING IN WATER VAPOR

All the specimens examined, both aluminum and A255 alloy, showed only slight evidence of chemical attack. After one hour at 350° C the initially electropolished surface appeared very slightly roughened as shown in fig. 6(a). On four of the specimens dome shaped platelets (see fig. 6(a)) were noticed at widely spaced intervals around the periphery. These platelets

were approximately 0.15 μ high and between 0.5 μ and 1 μ long at the surface. Diffraction patterns from these surfaces were very diffuse and probably represented a gamma-type alumina.

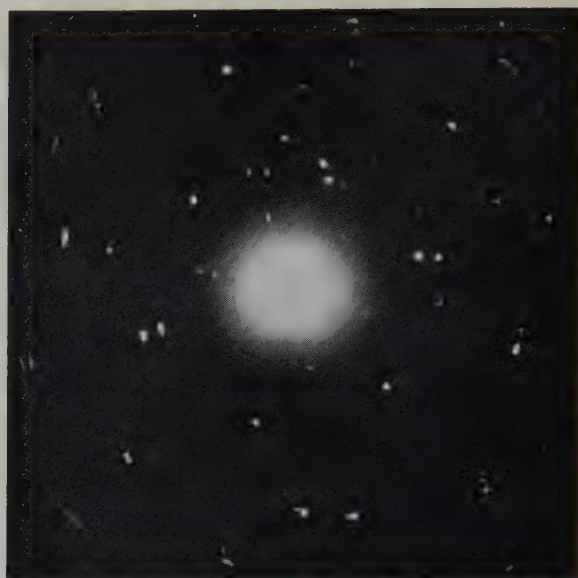


Fig. 4. Diffraction pattern from oxide platelet on aluminum disc oxidized 24 h in superheated steam at 540° C.

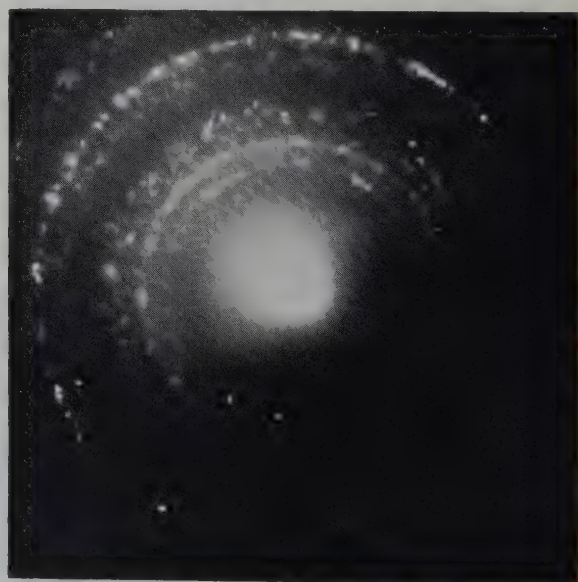


Fig. 5. Diffraction pattern from general surface of an A255 alloy disc oxidized for 6 h in superheated steam at 540° C.

3.4. HEATING IN STEAM

After 6 h exposure aluminum surfaces carried many part-hexagonally shaped platelets, seen in fig. 6(b). The sections of surface not supporting platelets were almost perfectly smooth. The average height of these platelets was $0.3\ \mu$.

The profile of the aluminum surface after exposure for 24 h showed approximately the same general surface roughness as the A255 alloy after 6 h. Many whiskers were observed on the 24 h specimens, and they generally were associated with other forms of outcropping, such as platelets shown in fig. 6(c). The L/D ratio of these whiskers lay within the range 10 to 40. No detailed analysis of these whiskers was made because suitable diffraction evidence was lacking. Many of the platelets were found to have considerably increased in size with the longer exposure time, their asperities being some $1.5\ \mu$ above the surface. Diffraction patterns from selected areas of these platelets showed them to be corundum (ASTM X-ray card 5-0712, Hexagonal, $a = 4.758\ \text{\AA}$, $c = 12.991\ \text{\AA}$) and to be oriented with the C -direction parallel to the beam. Fig. 4 is the diffraction pattern from one of these platelets, the additional diffractions present have been indexed to gamma alumina which is also present on the surface.

Virtually all the corundum platelets displayed bending contours radiating out from the metal/oxide interface. In addition, several platelets were found with dislocations in line outward from the metal surface. Examination of fig. 7 (a and b) will show that these dislocations were associated with bending contours. A tentative explanation of these phenomena is that during cooling from 540°C to room temperature, the differential shrinkage between the oxide and metal induces strains within the thin sectioned platelets. The strained oxide elastically bends to conform to the metal lattice until the elastic limit of the oxide is reached. At this stage the oxide deforms plastically with the creation of dislocations, which act as stress relievers.

When A255 alloy was exposed for 6 h, the resulting surface was found to be slightly

roughened by many small triangular tipped platelets as shown in fig. 6(d). In addition, outcrops were observed which instead of being

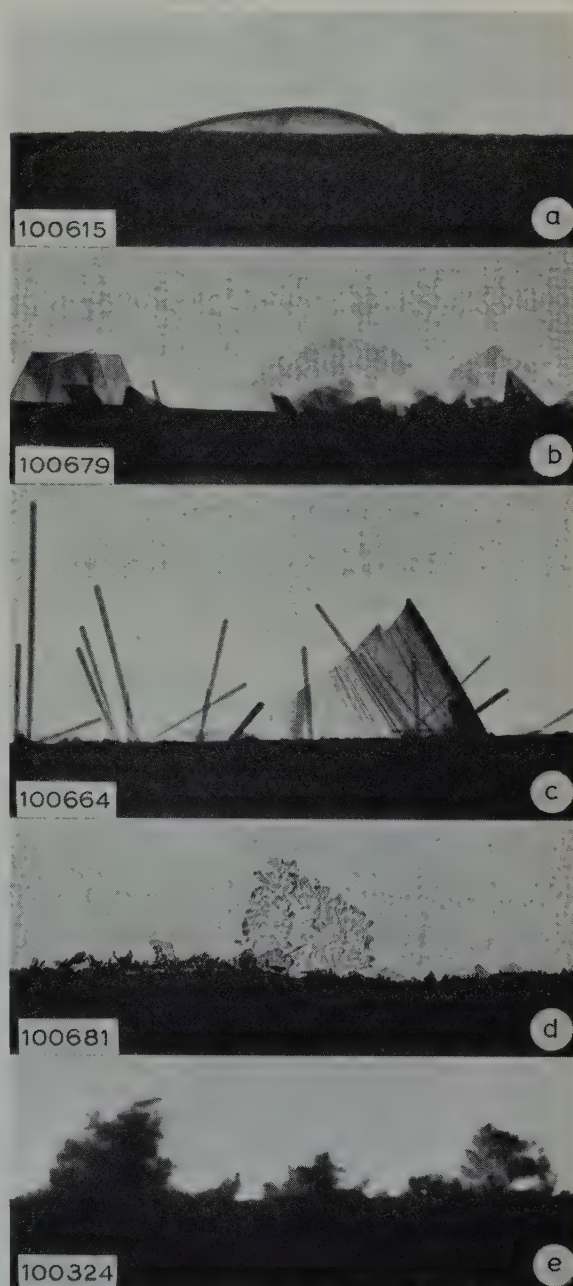


Fig. 6. Growth outcrops on oxidized specimens.

- (a) Water vapor for 1 h at 350°C , $\times 40\ 000$.
- (b) Steam for 6 h at 540°C , $\times 20\ 000$.
- (c) Steam for 24 h at 540°C , $\times 16\ 000$.
- (d) A255 alloy in steam for 6 h at 540°C , $\times 20\ 000$.
- (e) A255 alloy anodized for 20 min at 100 V, $\times 16\ 000$.

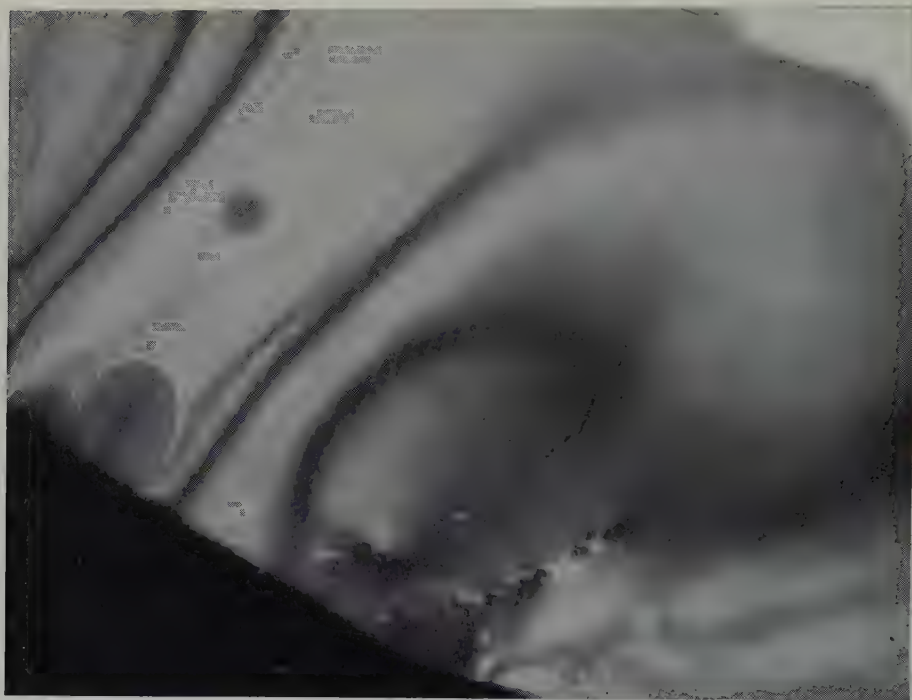
Fig 7a. $\times 80\,000$.Fig. 7b. $\times 80\,000$.

Fig. 7. α - Al_2O_3 platelets on aluminum after oxidation in superheated steam for 24 h. at 540°C . Note the occurrence of dislocations with extinction contours. Possible subgrain formations can also be seen in (a).

composed of continuous film appeared to consist of numerous small crystallites. Diffraction patterns from selected surface areas of both aluminum and A255 alloy discs were of randomly oriented polycrystalline gamma alumina (ASTM X-ray card 3-0914, Cubic, $a = 15.790 \text{ \AA}$) shown in fig. 5.

A slight increase in roughness of the general surface was observed when the corrosion time was extended to 24 h. Filamentary growth was only occasionally found but corundum platelets were abundant. The polycrystalline outcrops which were seen at 6 h were almost entirely absent from these specimens. However, two chunky outcrops were observed which protruded approximately 7μ from the surface. Diffraction patterns from selected areas of A255 alloy surfaces were similar to those reported for aluminum.

3.5. ANODIC OXIDATION

The electron silhouettes from aluminum discs which had been anodized at either 50 V or 100 V were generally indistinguishable from the electropolished silhouettes. Outcrops on the anodized surfaces were extremely rare and those which did occur were similar to the individual outcrops in fig. 6(e) and approximately 0.5μ high.

An interesting observation while viewing these surfaces in the electron microscope was that when new areas at the surface were illuminated (finely focused beam using a double condenser) they appeared to "boil" for a second or two and then deflate to their original shape. This "boiling" was particularly noticeable adjacent to outcrops and appeared similar to the inflation and deflation of a bubble, the oxide being the walls. It was interesting to note that these "bubbles" did not rupture but deflated *in situ*.

A similar "boiling" effect has on occasions been noted during the viewing of electropolished surfaces except in this case the "boiling" was to a lesser degree. Specimens on which this effect was observed were discarded.

A likely explanation of this phenomena seems to be that liquid is entrapped in the surface film during formation and the heat from the impinging beam causes it to expand. In this state it then diffuses through the oxide walls which act as a membrane and is lost to the surrounding "vacuum" in the electron microscope.

When A255 alloy discs were anodized the resulting surfaces were found to carry a considerable number of outcrops as shown in fig. 6(e). Other parts of the surface appeared as polished. These outcrops are probably associated with the second phase NiAl_3 , which is present in this alloy. The effect of these particles would appear to be the breaking up of the otherwise continuous oxide.

Diffraction patterns from all anodized discs were very diffuse and contained two broad diffraction peaks. These peaks corresponded to the two most intense diffraction rings in the gamma alumina pattern.

4. Discussion

The results presented here clearly show that the free surface of oxide films produced on aluminum under a variety of conditions is not perfectly smooth. Topographical features of these films include various kinds of outcrops which interrupt the otherwise relatively smooth profile of the general surface film.

The association of these outcrops with highly stressed areas at the metal surface, defects and precipitates has been considered; from the available experimental data, however, it does not seem possible to rationalize this association except there can be little doubt that outcrops having different textures are produced by different processes. In work¹⁾ dealing with the aqueous corrosion of Al-1 % Ni alloys it was found that some outcrops, particularly the "chunky" variety, could be associated with the second phase (NiAl_3). It is probably also true that outcrops as shown in fig. 6(e) on anodized A255 alloy are directly associated with the second phase precipitates; similar outcrops were rarely observed on anodized aluminum.

Summary of observed oxide growths

	Vacuo	Dry air	Water vapor	Steam	Anod. oxid.
Al	Smooth except for occasional outcrop and whisker. Gamma alumina	Smooth except for occasional outcrop. Theta alumina	Slightly roughened and dome shaped platelets gamma alumina	Smooth except for platelets after 6 h. Platelets and whiskers after 24 h. Corundum plus gamma alumina. Pure aluminum less rapidly attacked	Outcrops Rare. Gamma type alumina
A 255	Smooth except for occasional outcrop and whisker. Lambda alumina	Slightly rougher surface than pure aluminum occasional outcrop of theta alumina	Same as for pure aluminum	6 h. - Platelets and outcrops built up of small crystallites Corundum plus gamma alumina 24 h. - slight increase in roughness Corundum plates abundant, few filaments.	Considerable outcropping Gamma type alumina

Electron diffraction patterns show that the outcrops are nearly always crystalline and in many cases the individual growths have been found to be single crystals. This is often in contrast to the structure of the general surface film which in many instances has been found to be either "amorphous" or a mixture of "amorphous" and finely crystalline gamma alumina. Both the size and number of these outcrops that occur on a surface are such that they could in many cases easily pass undetected when normal electron diffraction or X-ray methods are employed.

The occurrence of both theta and lambda phases was totally unexpected but at least the formation of the lambda-phase on nickel bearing alloys is in agreement with the observations made by Cowley⁶).

It is difficult to explain at present why the lambda-phase is formed on the Al-1 % Ni alloy under vacuum conditions while the theta-phase is formed when the same alloy is heated in dry air. In view of previous observations on the

"amorphous" to gamma alumina transformation, particularly by de Brouckere⁷) it is conceivable that the formation of film at different rates may influence the oxide type. It would certainly be true in the present case that the rate of film buildup would be faster in air than under vacuum conditions.

References

- 1) R. K. Hart and W. E. Ruther, Film Growth on Aluminum in High Temperature Water, Argonne Mat. Lab. (USA), Report ANL-6230 (September 1960)
- 2) D. W. Aylmore, S. J. Gregg and W. B. Jepson, J. Inst. Metals **88** (1959-1960) 208
- 3) H. Coriou, R. Fournier, L. Grall, J. Herenguel, J. Hure and P. Lelong, Proc. Sec. Geneva Conf. **5** (1958) 128
- 4) R. A. Harrington and H. R. Nelson, Amer. Inst. Min. Met. Eng.; Inst. Metals Div. **137** (1940) 62. T.P. No. 1158
- 5) J. S. Kerr, Acta Cryst. **9** (1956) 879
- 6) J. W. Cowley, Acta Cryst. **6** (1953) 846
- 7) L. de Brouckère, J. Inst. Metals **71** (1945) 798

FINELY DISPERSED PHASES IN URANIUM-MOLYBDENUM TERNARY ALLOYS †

DAVID KRAMER

Atomics International, A Division of North American Aviation, Inc., Canoga Park, California, USA

Received 26 January 1961

Finely dispersed phases have been produced in uranium-molybdenum alloys with small additions of tin and silicon in the hope of achieving greater resistance to swelling in a metal fuel. Alloys with sub-micron particle sizes and particle densities as high as $4 \times 10^{12} \text{ cm}^3$ have been realized. Such fine dispersions were achieved with a two-step heat treatment designed to influence the nucleation of the precipitate. It appears that retained vacancies and internal surfaces promote nucleation of precipitates on a fine scale.

On a provoqué par de petites additions de Sn et de Si, l'apparition dans des alliages U-Mo de phases très dispersées, ceci dans l'espoir d'obtenir un combustible métallique présentant une meilleure résistance au gonflement. On a préparé ainsi des alliages contenant des particules de dimensions inférieures au micron dont la densité dans l'alliage atteint $4 \times 10^{12} \text{ cm}^3$.

1. Introduction

The decrease in bulk density of metallic uranium fuels, known as swelling, which occurs under certain reactor operating conditions, leads to structural failure of fuel elements early in the potential life of the fuel. This phenomenon is due to the formation of gas bubbles containing the fission products krypton and xenon. If the size of gas bubbles remains sufficiently small, approximately 400 Å or less, the surface tension of the matrix permits retention of the gas at high pressures and swelling is greatly reduced. If, however, a large number of small bubbles agglomerates into a small number of large bubbles, serious swelling results.

Gas bubbles that are nucleated on a scale so fine that the average distance between nuclei

Ce résultat a été obtenu par un traitement thermique en deux étapes destiné à influencer sur la germination du précipité. Il semble donc que cette germination du précipité à fine échelle soit favorisée par la rétention des lacunes et la présence de surfaces internes.

Fein verteilte Phasen in Uran-Molybdän-Legierungen mit kleinen Zusätzen von Zinn und Silizium wurden in der Hoffnung hergestellt, dass man eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen das Swelling in einem metallischen Spaltstoff erhält. Legierungen mit Submikron Partikelgrösse und Partikeldichten von $4 \times 10^{12} \text{ cm}^3$ konnten realisiert werden. Diese feinen Dispersionen wurden erhalten in einer zwei-Stufen-Wärme-Behandlung, die auf die Kristallisation des Niederschlags einwirkt. Hohlräume und andere Innenflächen scheinen die Kristallisation des Niederschlags in feinen Abstufungen zu fördern.

is less than 1μ grow only to sizes that do not produce swelling ¹). It has been pointed out by Churchman ²) that the swelling due to 0.3 at % burnup is only 0.5 % volume increase when the bubbles are spaced about 0.5μ apart. This spacing is equivalent to a bubble concentration of 10^{13} cm^{-3} .

Gas bubbles are known to nucleate preferentially at internal surfaces, such as on inclusions ³). One means of producing a high concentration of internal surfaces is to precipitate a finely dispersed phase. Such a dispersion requires the presence of a very high concentration of nuclei of the phase at the temperature at which precipitation takes place. Suitable heat treating can exert a great influence on the nucleation process and lead to such a finely dispersed phase.

† This work is supported by the United States Atomic Energy Commission.

An important property of a fine dispersion is that the surfaces thus produced are not continuous, which will prevent the coalescence, by surface diffusion, of small bubbles nucleated on them. A dispersed precipitated phase which has a particle density on the order of 10^{13} cm^{-3} and is stable at reactor fuel operating temperatures and under irradiation should prove satisfactory. The objective of this work is to produce such dispersions in several uranium alloys and to learn how swelling during irradiation is affected by such dispersions. This paper describes the achievement of several such fine dispersions which are stable at reasonable reactor operating temperatures. Their irradiation stability has not yet been determined, but experiments are planned and subsequent results will be reported in the future.

2. Experimental Technique

2.1. SELECTION AND PREPARATION OF ALLOYS

A survey of the binary phase diagrams (4) of uranium and molybdenum with the other elements revealed that small ternary additions of silicon or tin to a uranium-molybdenum base offered the most promise of producing finely dispersed phases after suitable heat treatment. These elements form several intermetallic compounds with uranium and molybdenum.

Alloys were prepared by induction melting in graphite crucibles coated with a ceramic oxide and casting into ingots 1.3 cm (0.5 inch) in diameter by 12.5 cm (5 inches) in length. The uranium used was standard US AEC reactor grade. Table 1 gives the results of chemical analyses of the alloys.

Discs, 0.3 cm ($\frac{1}{8}$ inch) thick, were cut from the ingots, wrapped in tantalum foil and sealed in evacuated quartz capsules for subsequent heat treating. Quenching was performed by crushing the capsule under ice water.

Specimens were prepared for optical metallography by electropolishing and electroetching. Conventional Faxfilm replicas were made for observations with the electron microscope; carbon was used as a substrate and chromium was used for shadowing.

2.2. QUANTITATIVE METALLOGRAPHY OF DISPERSIONS

Three properties of the dispersion were calculated from measurements made directly on high magnification electron photomicrographs. These are the average particle diameter, D , the number of particles per cm^3 , N , and the total particle interfacial area per cm^3 of material, S/V .

Two assumptions are made in the calculation of N : (1) the particles are spheres of equal diameter and, (2) the area fraction of particles seen on a plane is equal to the volume fraction. We can then write that

$$\pi \bar{d}^2 n / 4 = \pi D^3 N / 6 \quad (1)$$

where:

n = number of particles per unit area seen in a random plane

\bar{d}^2 = the average of the squared diameters of particles seen in a random plane.

It can be readily shown that \bar{d}^2 is related to D by the equation

$$\bar{d}^2 = \frac{2}{3} D^2. \quad (2)$$

In a similar manner it can be shown that \bar{d} ,

TABLE 1
Composition of alloys (in wt %)

Alloy	Molybdenum	Silicon	Tin	Carbon
4MS1	4.11	0.11	—	not determined
4MS2	3.68	0.02–0.04	—	0.09
4MT1	3.84	—	1.42	not determined
4MT2	4.03	—	0.29	0.08
10MS2	9.86	0.02–0.05	—	0.12
10MT2	9.86	—	0.30	0.11

the average particle diameter seen in a random plane is related to D by the equation

$$D = 4\bar{d}/\pi. \quad (3)$$

By substituting for \bar{d}^2 and D in eq. (1) using eqs. (2) and (3), one gets the result

$$N = n/D = \pi n/4\bar{d}. \quad (4)$$

The quantities n and \bar{d} were measured directly on electron photomicrographs and N and D were then calculated using eqs. (3) and (4).

Perhaps the most important parameter for estimating the effectiveness of a dispersion in promoting nucleation is the amount of interfacial area produced per volume of material, referred to as S/V . Utilizing the prior assumptions one obtains,

$$S/V = N \pi D^2. \quad (5)$$

However, precipitates produced in alloy 10MT2 were in the form of platelets and the previous equations do not apply. S/V was calculated from the following equation

$$S/V = 2L/A \quad (6)$$

where L is the total length of plate seen in the plane of a photograph and A is the area of the photograph. The factor of two in the above equation accounts for both surfaces of the plate.

3. Results

A high temperature solution anneal followed by a water quench and a precipitation anneal was found to be successful in producing fine

dispersions in these alloys. Several other heat treatments were tried including: (1) a precipitation anneal on samples in the as-cast state, (2) a solution anneal followed by a hot quench to the precipitation anneal temperature and, (3) a solution anneal followed by cooling to room temperature at several rates and subsequent precipitation anneal.

3.1. EFFECT OF SOLUTION TEMPERATURE ON PARTICLE DENSITY

An increase in the solution temperature prior to a water quench and subsequent precipitation anneal resulted in a considerably greater particle density. This effect was demonstrated in alloy 4MS1 upon comparison of the dispersion produced by heat treatments 5d1000WQ, 10d670WQ and 3d1100WQ 10d670WQ. The latter heat treatment produced a dispersion having a particle density approximately three times greater than the former.

A similar effect was observed in alloy 10MT2 as can be seen in table 2. Explanation of heat treating symbols and references to photomicrographs appear in this table.

3.2. EFFECT OF COOLING RATE FROM SOLUTION TEMPERATURE ON PARTICLE DENSITY

A series of experiments was performed on alloy 4MS2 to determine the effect of cooling rate from the solution temperature to room temperature on the particle density produced during a subsequent precipitation anneal. The methods used to obtain the different cooling

TABLE 2
Properties of the best dispersions produced

Alloy	Heat treatment †	Particle size (μ)	Particle density (cm^3)	S/V (cm^{-1})	Fig. No. in text †
4MS1	3d1100WQ 10d670WQ	0.3	4×10^{12}	1×10^4	1
4MS2	5d1000WQ 5d670WQ	0.2	2×10^{12}	3×10^3	2
4MS2	3h1000FC 2h670OQ	0.2	4×10^{12}	6×10^3	3
4MT1	5d1000WQ 10d600WQ	0.3	2×10^{12}	6×10^3	4
10MT2	5d1000WQ 5d550WQ	—	—	1×10^4	5
10MT2	3d1089WQ 9d554AC	—	—	2×10^4	6

† 3d1100WQ means 3 days at 1100° C followed by a water quench. Also, h = hours, OQ = oil quench, AC = air cool, FC = furnace cool. The distance between markers in the photographs equals one micron.

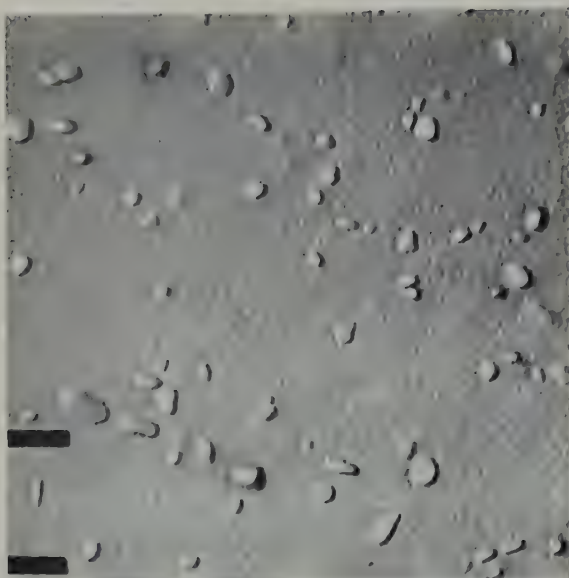


Fig. 1. Alloy 4MS1 3 d1100WQ 10d670WQ.
Distance between markers = $1\ \mu$

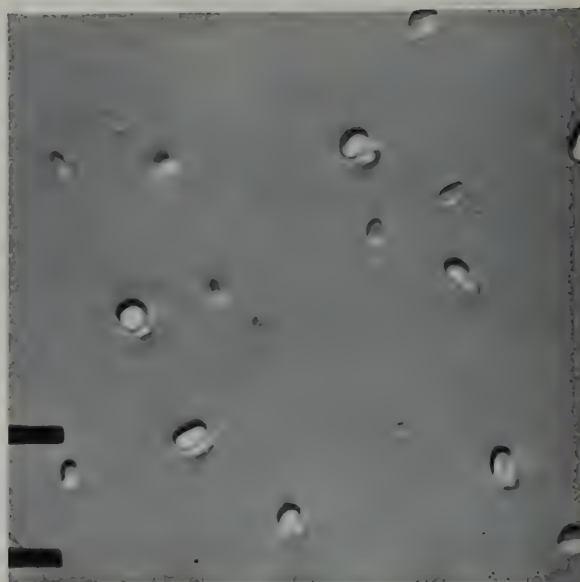


Fig. 2. Alloy 4MS2 5d1000WQ 5d670WQ.
Distance between markers = $1\ \mu$

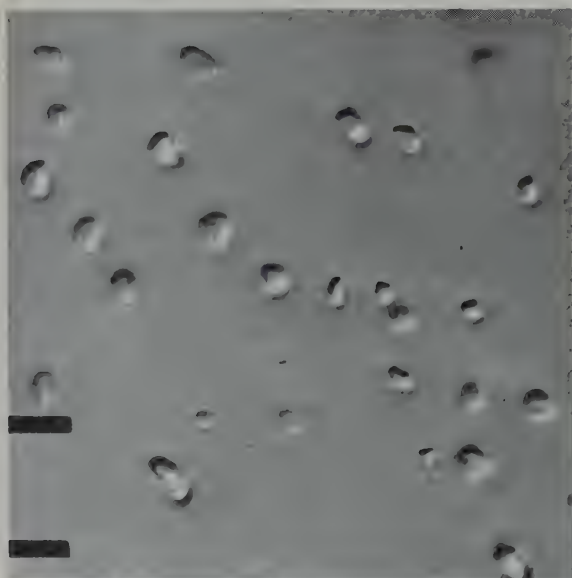


Fig. 3. Alloy 4MS2 3h1000FC 2h670OQ.
Distance between markers = $1\ \mu$

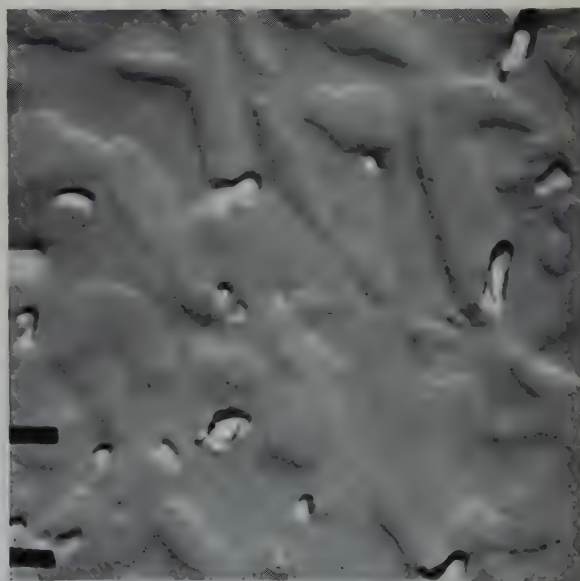


Fig. 4. Alloy 4MT1 5d1000WQ 10d600WQ.
Distance between markers = $1\ \mu$

(Key to symbols appears in tables 1 and 2.)

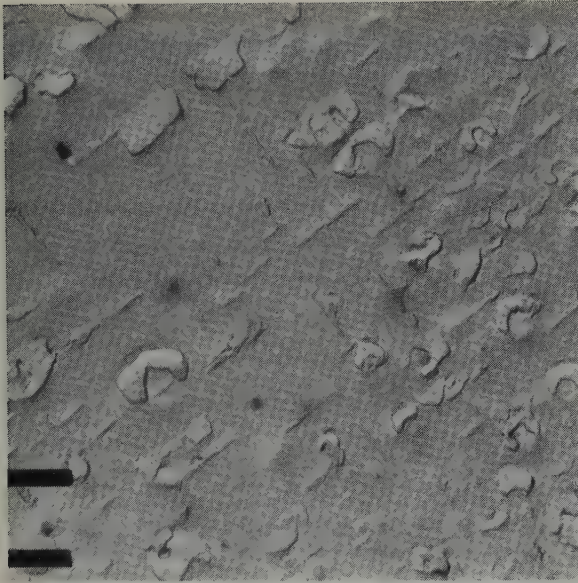


Fig. 5. Alloy 10MT2 5d1000WQ 5d550WQ.
Distance between markers = $1\ \mu$

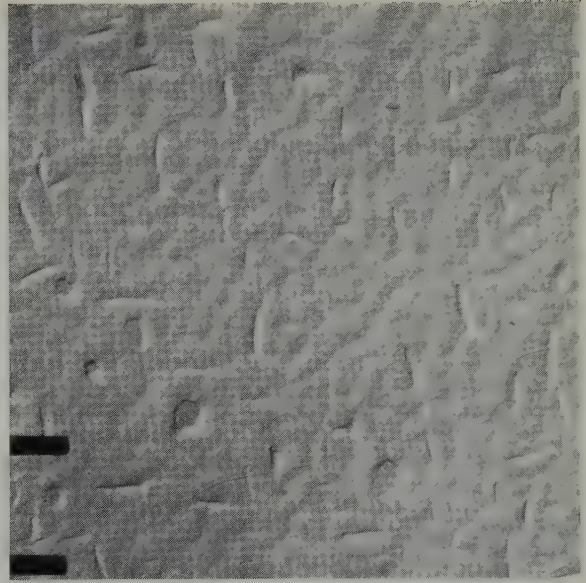


Fig. 6. Alloy 10MT2 3d1089WQ 9d554AC.
Distance between markers = $1\ \mu$

rates are listed below in order of increasing cooling rate:

1. furnace cool (FC)
2. air cool (AC)
3. water quench (WQ)
4. 10 wt % NaCl in water quench . (BQ)

The precipitation anneal temperature was 670°C in all cases. The first cooling rate above led to the highest particle density, $4 \times 10^{12}\text{ cm}^3$ followed by the water quench and brine quench which both yielded particle densities of $2 \times 10^{12}\text{ cm}^3$. Metallographic examination of samples after cooling from the solution temperature revealed that no precipitation had as yet taken place. Therefore, all precipitation must have occurred during the precipitation anneal.

All cooling rates from the solution temperature resulted in a martensitic structure except the furnace cool which resulted in almost complete decomposition of the γ phase into an extremely fine eutectoid. In fig. 7 is an electron photomicrograph of 4MS2, treated three days at 990°C then heated three days at 500°C , which illustrates the fine eutectoid structure. Some precipitation is visible.

Samples subjected to the water quench and brine quench both developed dispersions of $2 \times 10^{12}\text{ particles/cm}^3$ whereas the air cooled samples had a density lower than the above by a factor greater than ten.

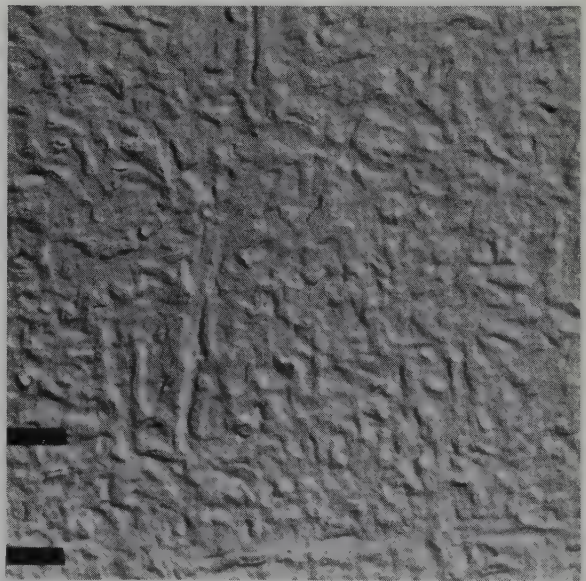


Fig. 7. Alloy 4MS2 3d990WQ 3d500AC.
Distance between markers = $1\ \mu$

4. Discussion

The response of the ternary systems under study to heat treatments can be understood in terms of the nucleation processes involved. Rosenbaum and Turnbull⁵⁾, investigating precipitation in Al-1 wt % Si alloys, found that quenching rates from the solution temperature were of prime importance in determining the degree of dispersion produced during a subsequent precipitation anneal. An air cool to room temperature from the solution temperature, followed by a precipitation anneal, resulted in 10^6 particles/cm³, whereas a solution anneal followed by a water quench prior to the precipitation anneal resulted in 10^{14} particles/cm³.

In the former case, heterogeneous nucleation is occurring, whereas in the latter situation there is homogeneous nucleation. It is believed that the rapid water quench retains excess vacancies produced at the solution temperature; these, by enhancing diffusion, allow the silicon atoms to form clusters of approximately 1000 atoms which serve as nuclei at the precipitation temperature. An alternate mechanism is the formation of dislocation loops or other vacancy agglomerates which can also act as nucleation sites for the precipitating phase.

An increase in the solution temperature allows more vacancies to be retained at the quenching temperature, which can explain the previously noted effect of solution temperature on the subsequent dispersion produced.

The finer dispersion produced by a water or brine quench compared to an air cool from the solution temperature in the 4MS2 alloy is consistent with the mechanism described above, although the magnitude of the effect is not as large. This is thought to be due to the high density of other nucleation sites such as dislocation nodes or subgrain boundaries whose presence is unaffected by the heat treatment. Apparently the brine quench is equally as effective as the water quench in retaining vacancies or in producing vacancy agglomerates.

The high particle density produced following a furnace cool from the solution temperature developed because a fine eutectoid was produced on cooling which created a high specific interfacial area. This internal surface provided abundant nucleation sites for precipitate particles during the subsequent precipitation anneal and resulted in a high density of precipitate.

Possibly even denser dispersions can be produced by further increasing the silicon and tin content of the alloys described since the nucleation rate is dependent on the degree of supersaturation at the precipitation temperature. It must be noted that if all the ternary element is not in solution prior to the precipitation anneal, considerable precipitation will take place on the pre-existing particles leading to a coarse dispersion.

Attempts to obtain an X-ray diffraction pattern of the precipitates using a bulk sample proved fruitless. However, one can make an intelligent guess at identifying the precipitating phases by studying the relevant binary phase diagrams. It then appears that U_3Si and U_5Sn_4 are the precipitates in the silicon and tin ternary alloys respectively.

Acknowledgement

The author is grateful to Cecil Rhodes for the metallographic preparation of all samples including the electron microscopy work and to John Brinkman for helpful discussions throughout the course of this work.

References

- 1) G. W. Greenwood, A. J. E. Foreman and D. E. Rimmer, *J. Nucl. Mat.* **1** (1959) 305
- 2) A. T. Churchman, *Nuclear Metallurgy* **6** (New York, The Metallurgical Society of AIME, 1959) p. 13
- 3) A. T. Churchman and R. S. Barnes, *Proc. of the Second Geneva Conference* (15/P/81), p. 21
- 4) Max Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1958)
- 5) H. Rosenbaum and D. Turnbull, *Acta Met.* **6** (1958) 653

THE MECHANICAL PROPERTIES OF SOME HIGHLY IRRADIATED BERYLLIUM

J. B. RICH, G. P. WALTERS and R. S. BARNES

UKAEA, Metallurgy Division, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Didcot, Berks., UK

Received 21 March 1961

Hot-pressed beryllium has been examined after irradiation with more than 10^{21} fast neutrons/cm² while at a temperature which varied between 280° C and 480° C. The smaller helium content (3.7 cm³ at NTP/cm³ Be), compared with the previously examined beryllium ¹⁾, produced much smaller volume increases. The volume did not measurably increase during irradiation but did so only after heating for one hour at above 800° C. A small number of tensile samples were cut from the material and pulled at room temperature, 300° C, 450° C and 600° C. The 0.1 % proof stress and ultimate tensile stress had increased by a factor of more than 2, and the elongation reduced to practically zero at all these temperatures. Some recovery of the mechanical properties was achieved by annealing at temperatures above 800° C. The results are described in terms of the distribution of the helium bubbles which were observed in replicas and thin films from the material.

Du béryllium comprimé à chaud a été examiné après irradiation avec plus de 10^{21} neutrons rapides par cm² à des températures variant de 280° C à 480° C. La teneur plus faible en hélium (3,7 cm³ NTP par cm³ de Be) vis-à-vis de celle obtenue sur le béryllium examiné précédemment ¹⁾ produirait un accroissement de volume beaucoup plus petit. Le volume n'augmentait pas de façon mesurable pendant l'irradiation, mais il y avait accroissement de volume seulement après chauffage d'une heure au-dessus de 800° C. Un petit nombre d'éprouvettes de traction furent découpées dans le béryllium et tractionnées à tempéra-

ture ambiante, 300° C, 450° C et 600° C. La limite élastique à 0,1 % et la charge de rupture augmentaient d'un facteur supérieur à 2 et l'allongement s'abaissait pratiquement à zéro à toutes les températures de l'essai de traction. Une certaine restauration des propriétés mécaniques apparaissait après recuit à des températures supérieures à 800° C. Les résultats sont interprétés en fonction de la distribution des bulles d'hélium qui apparaissaient soit sur les répliques, soit dans les films minces extraits du métal.

Heissgepresstes Beryllium wurde nach Bestrahlung mit mehr als 10^{21} schnellen Neutronen/cm² in einem Temperaturbereich zwischen 280° und 480° C untersucht. Der kleinere Heliumgehalt (3.7 cm³ auf NTP/cm³ Be), verglichen mit dem vorher geprüften Beryllium ¹⁾ erzeugt einen kleineren Volumenzuwachs. Das Volumen steigt während der Bestrahlung nicht messbar an. Dagegen nimmt es etwas zu nach dem Erhitzen über eine Stunde bei 800° C. Eine kleine Anzahl Proben für Spannungsuntersuchungen wurden dem Material entnommen und bei Raumtemperatur, 300° C, 450° C und 600° C untersucht. Die 0,1-Spannungsgrenze und die äusserste Spannung unterschieden sich mit einem Faktor von grösser als 2. Die Dehnung ging praktisch auf 0 zurück bei all diesen Temperaturen. Es wurde festgestellt, dass bei Temperaturen von etwa 800° C die mechanischen Eigenschaften wieder gewonnen werden können. Die Ergebnisse über die Verteilung von Helium-Blasen, welche in Abzügen und dünnen Filmen des Materials beobachtet wurden, werden beschrieben.

1. Introduction

The combination of a low thermal neutron absorption cross-section with a high neutron scattering cross-section makes beryllium an ideal material to use as a moderator or reflector. Its comparatively high strength at elevated temperatures and its high melting point should

make it a good canning material for fuel elements. However, poor three-dimensional ductility has restricted its use as a structural material and this is likely to be worsened by irradiation, as the ductility of a material is often reduced by radiation when displaced atoms and vacancies, either singly or in clusters, impede

the flow of dislocations through the material. In beryllium, foreign atoms are produced by fast neutron transmutation (the principal impurity being helium), and these, in addition, may affect the mechanical properties either singly or when agglomerated into helium bubbles. This work was aimed largely at evaluating some of the changes in mechanical properties induced by irradiation.

2. Experimental Method and Results

2.1. MATERIAL

The beryllium obtained for the experiments was produced by the Brush Beryllium Company from hot pressed -200 mesh powder and had not been prepared to have the properties desired in a canning material. Rods 2.9 cm diameter and 3.8 cm long had been irradiated at a temperature which varied between 280° C and 480° C, the detailed thermal history in the reactor being unknown.

Two blocks of unirradiated beryllium, from the same batch as the irradiated material, were obtained as standards for density, hardness and mechanical property measurements.

2.2. GAS CONTENT

Specimens were cut from the irradiated rods with a high speed silicon carbide slitting wheel operating under water. Seven small pieces weighing between 0.1–0.2 g were individually melted in a degassed beryllia crucible inside an evacuated silica vessel of known volume using a high frequency set. The beryllium was held above its melting point for several minutes, and the apparatus allowed to cool before measuring the pressure on a "Vacustat" gauge. A sample of the gas evolved was then analysed in a mass spectrometer.

The helium contents ranged between 3.2 and 4.0 cm³ at NTP per cm³ of beryllium, the average value being 3.7 cm³/cm³. Between 1 and 6 cm³/cm³ of hydrogen was also observed, but this was largely due to inadequate degassing of the apparatus.

2.3. VOLUME CHANGES

Quadrants about 5 mm thick and weighing about 2 g, or occasionally pieces approximately 1.3×1.0×0.15 cm were annealed for up to 100 h in a furnace while at a pressure of 10⁻⁴ mm

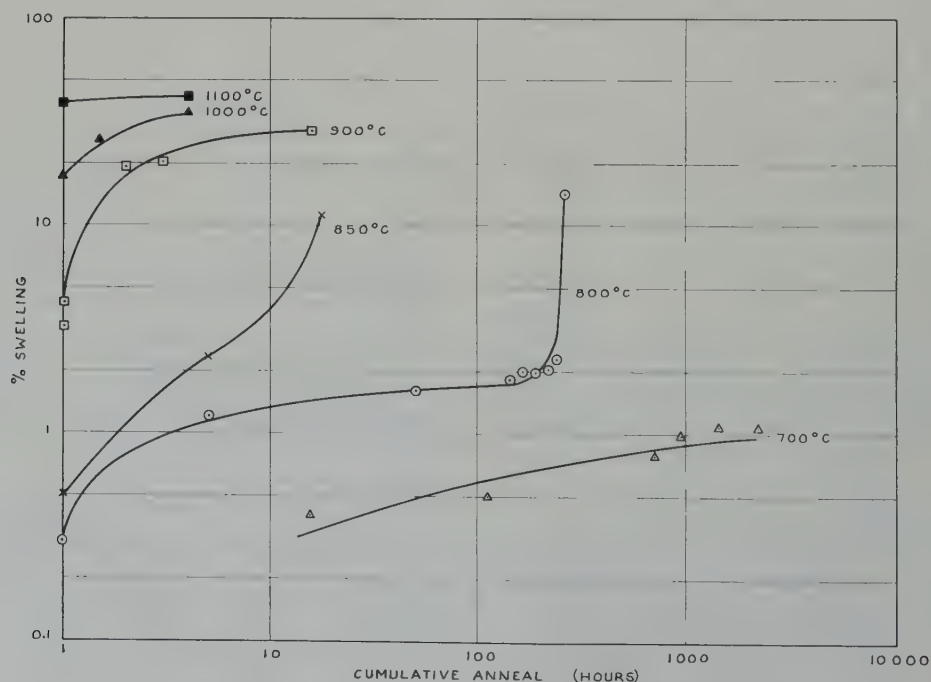


Fig. 1. The time dependence of swelling at various temperatures.

of mercury. For longer anneals at 600° C, pieces were heated in a silica tube through which commercial purity argon was streaming. Thin blue oxide films formed on some specimens, but these were removed by electro-polishing. Densities were determined after each sample had been electropolished, by weighing in air and distilled water.

The densities of pieces of the unirradiated beryllium were in the range 1.844–1.850 g/cm³, and of the irradiated specimens in the range 1.842–1.850 g/cm³, so that no significant change in density had occurred during irradiation. (The accuracy of the density measurements was about 0.2 %). Anneals of 1 h were given to separate specimens at 550° C, 600° C, 700° C, 800° C, 850° C, 900° C, 1000° C and 1100° C, and for longer times above 550° C. The results are plotted in fig. 1. No swelling was observed on heating for 1 h below 800° C. After 4 weeks at 600° C, less than 0.5 % density decrease was found.

The most noticeable difference between the irradiated and unirradiated samples after polishing (with diamond and then alumina lubricated with 0.2 % oxalic acid) was the absence

of twins in the former case. Fig. 2 illustrates this difference.

Shadowed formvar-carbon replicas from cathodically etched surfaces were examined in the electron microscope. These revealed small bubbles about 100 Å diameter in the material after irradiation (fig. 3), the number being about $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$. Annealing increased the average size of bubbles and their number decreased as has been previously reported³). Specimens which had swollen about 3–5 % contained bubbles which were mainly $1-3 \times 10^{-5}$ cm in diameter and of which there were about 10^{13} – $10^{14}/\text{cm}^3$; a few bubbles $1-5 \times 10^{-6}$ cm diameter also remained in the grains.

Specimens which had increased in volume by more than about 10 % contained holes, about $1-5 \times 10^{-4}$ cm in diameter, in the grain boundaries. In this case the grains themselves contained 10^{12} – 10^{13} bubbles/cm³, mainly 10^{-5} – 10^{-4} cm diameter (fig. 4).

Thin films of beryllium were prepared by grinding pieces of metal to about 130 μ and then electropolishing in a solution of orthophosphoric acid, chromic acid and glycerol. Such films, only a few thousand Ångstroms



Fig. 2a.

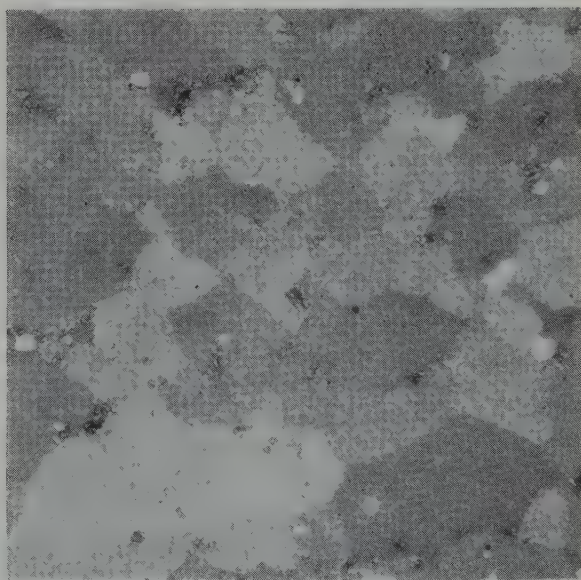


Fig. 2b.

Fig. 2. The effect of irradiation on twinning during polishing; (a) unirradiated, $\times 570$; (b) irradiated $\times 570$

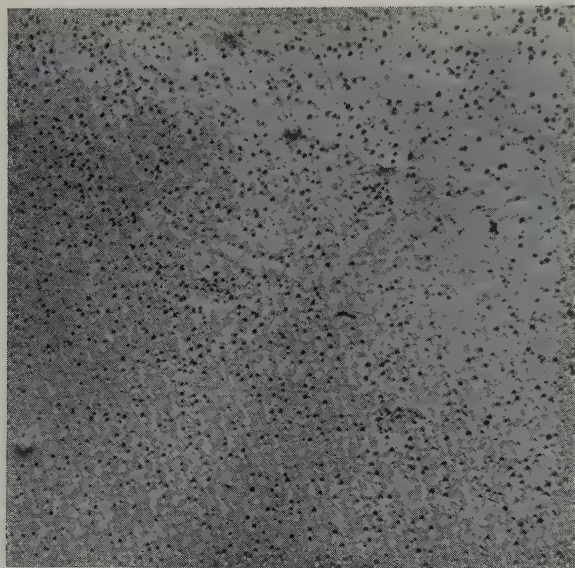


Fig. 3. Electron micrograph of helium bubbles in beryllium irradiated at $< 480^{\circ}\text{C}$. $\times 10\,000$.

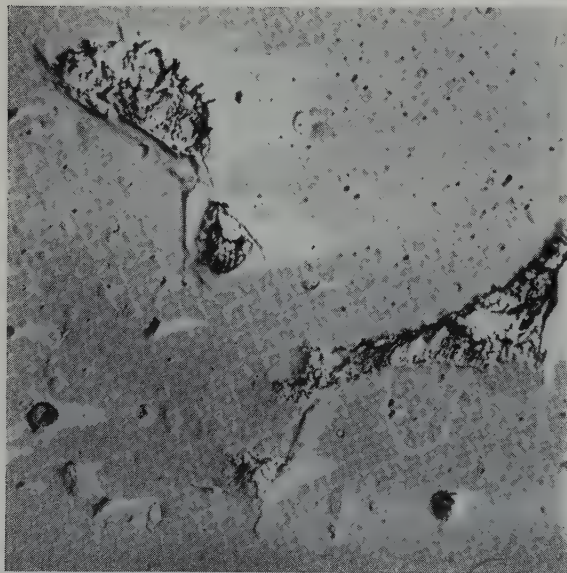


Fig. 4. Electron micrograph of a shadowed replica showing bubbles in the grains and holes in the grain boundary after 1000°C for 1 hour. $\times 4000$

thick, were examined by transmission electron microscopy. Dislocations and (in the case of the irradiated beryllium) bubbles could be seen although the contrast was inferior to that obtained with the more usual metals. The unirradiated material contained about 2×10^8

dislocation lines/cm². Films of the unannealed irradiated beryllium contained about 5×10^{15} bubbles/cm³ with diameters of about 100 Å, in good agreement with the values derived from replicas of the same material. Irradiated material annealed at 600°C for 1 month contained about 1.7×10^9 dislocation lines/cm² which were decorated with small bubbles less than 500 Å diameter (fig. 5).

A piece of beryllium which had been annealed at 900°C for 1 h (3.2 % swelling) was thinned with some difficulty, the size of bubbles being about the same as the film thickness so that the film thinned unevenly. Satisfactory areas showed an uneven distribution of bubbles both as regards size and number, (figs. 6 and 7). There was a tendency for bubbles to form in rows upon dislocation lines, which ran into the grain boundaries. In grains with larger bubbles the dislocation density had been reduced to about $10^8/\text{cm}^2$, with about 10^{13} bubbles/cm³.

The numbers and sizes of bubbles deduced from replica and thin film techniques were found to agree and previous suspicions that bubbles might be grossly enlarged by the etchant were dispelled.

2.4. MECHANICAL PROPERTIES

Microhardness tests were made on a Vickers projection microscope using a 200 gm load. The sample preparation was as for optical

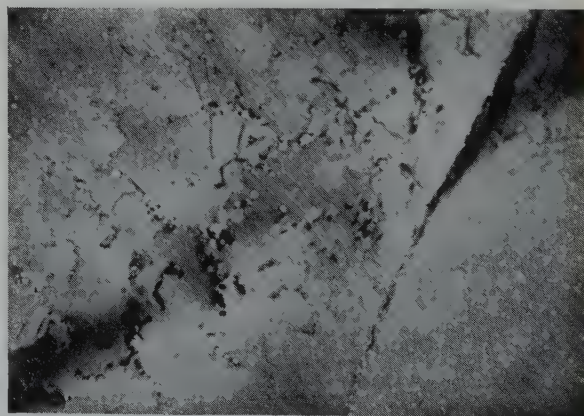


Fig. 5. Electron micrograph of a thin film from bulk material which had been annealed at 600°C for 1 month. $\times 20\,000$

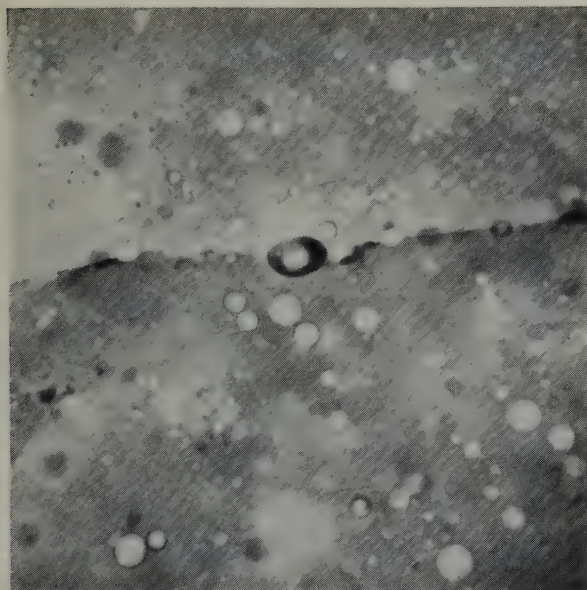


Fig. 6. Electron micrograph of a thin film from bulk material which had been annealed at 900°C for 1 hour. $\times 10\,000$

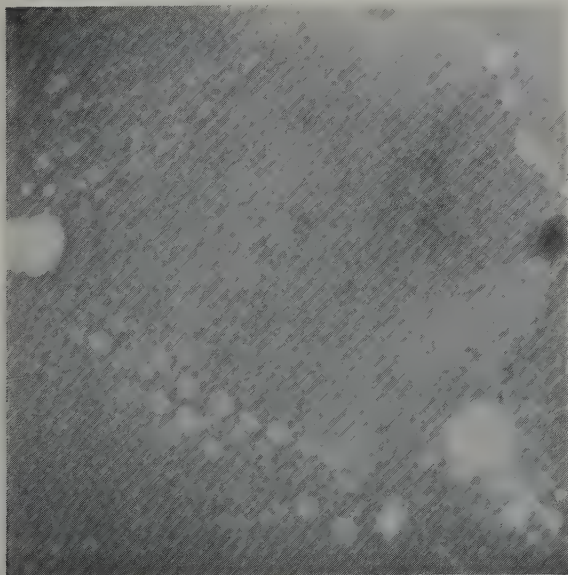


Fig. 7. Electron micrograph of a thin film from bulk material which had been annealed at 900°C for 1 hour. $\times 4000$

microscopy which seemed sufficient to remove the work-hardened surface layer as further electropolishing resulted in no change in hardness.

Irradiation had produced hardness increase

from 150 DPN to 220 DPN. This hardening only recovered when measurable changes in density occurred, i.e. for 1 h at temperatures above 800°C. The results are plotted in fig. 8.

Specimens approximately $1.8 \times 0.5 \times 0.15$ cm were tested in an apparatus developed by Hill⁵). Attempts were made to bend the irradiated metal at 650°C when supported by a mild steel backing piece⁵), and also unsupported, in the temperature range 300°C to 700°C. A span of 1.5 cm was used and a radius of 0.15 cm. The worked surface layer was etched away before testing. The irradiated specimens showed no indication of ductility at any of the test temperatures, whereas all the unirradiated specimens deformed appreciably before fracture; two unirradiated specimens tested at 450°C bent completely round the test radius.

Flat tensile specimens with a gauge length of 1.25 cm, and a cross-section approximately 0.12 cm square, were ground to shape and were etched in a chromic sulphuric acid solution to remove the worked surface layer before testing. The specimens were placed in a Hounsfield tensometer, held at the testing temperature for an hour before pulling, then pulled at a strain rate of 10^{-3} /min.

The tensile properties of both irradiated and unirradiated beryllium were measured at room temperature, 300°C, 450°C and 600°C. The U.T.S., 0.1 % proof stress and elongation are plotted as a function of temperature in fig. 9. At all temperatures the material is considerably harder after irradiation, and the elongation is essentially zero. The effect of a limited number of annealing treatments on yield stress and ductility (measured at 450°C) was examined and the results plotted in fig. 8. At progressively higher annealing temperatures, the 0.1 % proof stress is reduced and the elongation increased, though the elongation is still less than 1 % (compared with 6–10 % before irradiation)[†].

One specimen previously annealed at 1000°C was tested at room temperature; both 0.1 %

[†] The samples annealed at 950°C and 1000°C had swollen before testing by 10 % and 25 % respectively.

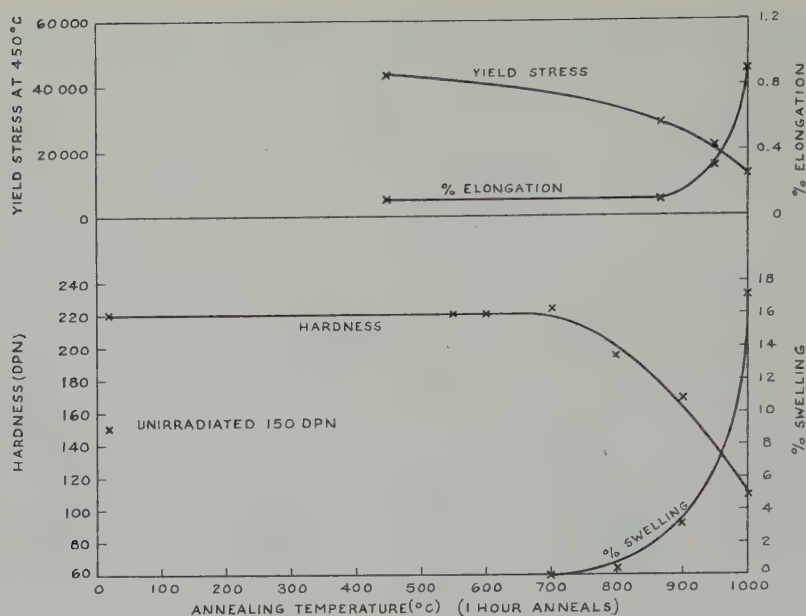


Fig. 8. The effect of annealing on the hardness, yield stress and elongation.

proof stress and elongation, 13 000 psi and 0.2 % respectively, were lower than the unirradiated values.

3. Discussion

The two previous investigations^{1,2)} of the behaviour of irradiated beryllium were handicapped by the lack of some of the same material in the unirradiated state. This made detailed investigations of the mechanical properties of limited value although it was clear that irradiation had embrittled the beryllium. The previous investigations had suggested that the change in mechanical properties was likely to be of greater practical importance in reactor use than the volume changes. The present investigation, on beryllium irradiated to a lower dose, has confirmed and added to the previous findings concerning the effect of helium upon the volume, but in addition it has shown the effect of irradiation upon the mechanical properties.

3.1. GAS CONTENT

The average helium content of the beryllium was 3.7 cm³ at NTP per cm³ of beryllium. This value, together with the suggested integrated

neutron flux of 3.3×10^{21} neutrons/cm² (energies > 1.4 MeV), suggested a mean cross-section for the gas-producing reactions of 0.29 barns, which was lower than that estimated from nuclear data and also that obtained from the previous investigations^{1,2)}. Using the cross sections for

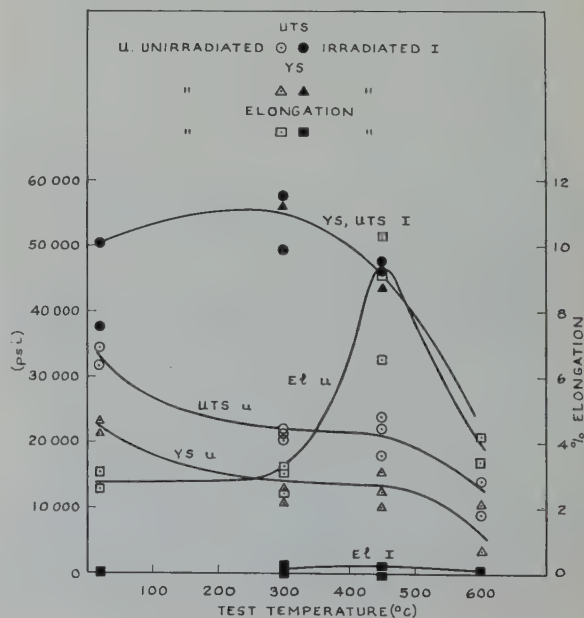


Fig. 9. Mechanical properties at various temperatures.

the (n, 2n) and (n, α) reactions of 113 mb and 33 mb for fission neutrons determined at Harwell by Richmond we estimate that the integrated dose of fission neutrons received by this beryllium was 2.75×10^{21} neutrons/cm².

3.2. VOLUME CHANGES

One of the main differences in the irradiation conditions between this beryllium and that previously investigated was the temperature of the irradiation. Although the temperature varied throughout the irradiation, the highest temperature was 480° C and even so, no detectable change in volume occurred. The material however did contain bubbles even before annealing. Although these bubbles were numerous (3×10^{15} /cm³) they were small ($r \approx 50$ Å) so that the volume they occupied would only be 0.15 % of the beryllium. (The helium-3.7 cm³ at NTP/cm³ would at 480° C occupy ≈ 0.25 % of the volume of the beryllium, if its pressure was balanced by the surface tension in bubbles of this size).

The formation of bubbles during irradiation at temperatures below that necessary for thermal vacancies to diffuse in from grain boundaries may seem surprising in view of previous findings³). Because these bubbles are so small, only a few vacancies per helium atom are necessary for them to be in equilibrium. These few vacancies could be provided from the 500 or so produced per helium atom by atomic displacement during irradiation. Such behaviour has been observed in copper which has been bombarded with alpha-particles⁴), the irradiation vacancies providing the space for the initial nucleation of gas bubbles of small size ($r \approx 40$ Å).

Heating produced a decrease in number and increase in size of the bubbles as had previously been shown, the thin film electron micrographs leaving little doubt that this was a real effect and independent of the surface treatment used to reveal the bubbles in optical and replica micrographs. In addition the number of dislocation lines which had increased as a result of irradiation decreased on annealing as has

also been observed in copper containing helium⁴).

The great variation in the sizes and numbers of bubbles from grain to grain is consistent with the markedly different etching behaviour noticed previously¹) and is probably connected with the anisotropic nature of beryllium. In some neighbouring grains, e.g. those in fig. 6, the bubbles differed in size by a factor of about 2, which would imply volume increases differing by a factor two. Neighbouring grains swelling by 1 % and 2 % would generate considerable stresses at the grain boundaries and this may be the cause of the large holes in the grain boundaries. These very irregular holes do not appear to be bubbles, although they no doubt contain some helium; they are much larger than the bubbles remaining within the grains (fig. 4) and account for the greater part of the swelling in the beryllium.

The graphs of the volume increase as a function of time at various temperatures show that there was a rapid increase of swelling when 2–4 % volume change had been reached. It was suspected that this effect coincided with the formation of the above-mentioned large holes and metallographic examination of several samples confirmed this belief.

3.3. MECHANICAL PROPERTIES

It is well established that irradiation hardens many metals when they are irradiated below the temperature at which thermally produced vacancies diffuse. This hardening is due to the point defect clusters which impede the slip of dislocation lines through the crystals. Above the self-diffusion temperature, the generation and migration of vacancies annihilate both the vacancy and interstitial clusters. The hardening which is observed in beryllium is most likely due to the interaction of the helium produced together with the point defect clusters, because it occurs at high doses when the gas concentration is ≈ 0.003 at % and only recovers after very high temperature anneals when the gas bubbles are appreciably coarsened. It is only after anneals at temperatures above 950° C that

the beryllium begins to recover its ductility, although its hardness begins to recover after annealing for 1 h at 800° C. It was noticed previously that the hardness began to recover after the same anneal which brought about the first measurable increase in volume¹).

Examination of thin films of copper containing helium bubbles has shown that they are very effective in impeding the motion of dislocation lines. The slip of dislocations which intersect helium bubbles lying in their slip planes is impeded by these bubbles until the stress is sufficient to bow the line into a semi-circle, i.e. until the stress (σ) is about equal to Gb/l (where G is the shear modulus, b the Burgers vector of the dislocation line and l the spacing of the two bubbles in question). In an idealized case where the material contains n bubbles/cm³ of radius r , the number of bubbles intersecting 1 cm² of a slip plane will be $2nr$, so that the average spacing of locks (l) will be $(2nr)^{-1/2}$. Therefore $\sigma = Gb(2nr)^{1/2}$. It is only when σ exceeds the normal unirradiated flow stress that the material is hardened. Heating decreases nr (because nr^2 is constant for a given gas content), and after about 1 h at 900° C the material has begun to soften. From fig. 6 it can be seen that $n \approx 10^{13}/\text{cm}^3$ and $r \approx 700 \text{ \AA}$. After this treatment the critical locking distance $(2nr)^{-1/2}$ is thus 10^{-4} cm , and when their mean separation exceeds this figure the bubbles have little effect upon the flow stress.

The absence of twins on the mechanically-worked polished surface of the irradiated material also indicates that the movement of twinning dislocations is impeded. This restriction of twinning removes a deformation mode from the beryllium thus adding to its brittleness. High temperature annealing results in a return of the surface twinning also which suggests that the twinning dislocations are impeded by the bubbles also.

4. Conclusions

1. Irradiation to a dose of about 2.75×10^{21} fission neutrons/cm² at temperatures up to 480° C produces little volume increase but markedly embrittles the beryllium.
2. The flow of dislocation lines is impeded by the numerous helium bubbles so that both slip and twinning become more difficult and the material is embrittled.
3. Annealing recovers some ductility and softens the material when the bubbles become reduced in number to less than $10^{13}/\text{cm}^3$ (at which stage the volume increase has become appreciable).
4. As this material was embrittled after a dose of 2.75×10^{21} fission neutrons/cm² while other material was little changed⁶) after $10^{20}/\text{cm}^2$, it is important to ascertain whether there is a critical dose for embrittlement.

Acknowledgements

We would like to thank the members of the Chemical Engineering Division who sectioned the beryllium, the mass spectrometer group of the Chemistry Division for helium analysis and several colleagues for useful discussions.

References

- 1) J. B. Rich, G. B. Redding and R. S. Barnes, *J. Nucl. Mat.* **1** (1959) 96
- 2) C. E. Ells and E. C. W. Perryman, *J. Nucl. Mat.* **1** (1959) 73
- 3) R. S. Barnes and G. B. Redding, *J. Nucl. Energy [A]* **10** (1959) 32
- 4) R. S. Barnes and D. J. Mazey, *Phil. Mag.* **5** (1960) 1247
- 5) N. A. Hill, UKAEA (Harwell) Report, AERE M/M-193 (1958)
- 6) J. B. Rich and G. P. Walters, to be published

THE STRUCTURE AND HEAT TREATMENT OF SOME THORIUM-ZIRCONIUM ALLOYS

R. H. JOHNSON † and R. W. K. HONEYCOMBE

Department of Metallurgy, University of Sheffield, UK

Received 7 March 1961

The solid solution hardening of α -thorium by zirconium has been demonstrated, but the increase in hardness during the ageing of the supersaturated α solid solution is very slight. Microscopic observations indicate that discontinuous precipitation usually occurred.

The most promising alloys investigated are those of compositions corresponding to the thorium-rich end of the β solid solution, which exists above 1000°C, after subjection to heat treatment. The β solid solution transformed on quenching; tempering the quenched alloys produced a more stable structure with very useful mechanical properties. A study of the isothermal transformation of the β solid solution was also carried out and a time-temperature-transformation relationship obtained for a 39 at % zirconium alloy. The transformation product is mainly lamellar and is shown to hold promise of high tensile strength.

Le durcissement du Thorium α par mise en solution solide du Zirconium a été démontré mais l'accroissement de dureté durant le vieillissement de la solution, solide sursaturée est très faible. L'examen micrographique indique qu'il y a en général précipitation discontinue.

Les alliages étudiés les plus prometteurs sont ceux de composition correspondant à l'extrémité riche en thorium de la solution solide β qui existe au-dessus de 1000°C après que l'alliage a été soumis à un traitement thermique. La solution solide β se transformait par

trempe; le revenu des alliages trempés produisait une structure plus stable avec des propriétés mécaniques très utiles. Une étude de la transformation isotherme de la solution solide β a été aussi entreprise et une relation temps-température-transformation a été obtenue pour un alliage à 39 At % Zr. Le produit de transformation est principalement lamellaire et il est montré qu'on peut en espérer une résistance élevée à la traction.

Die Härtung von α -Thorium durch Zirkon in fester Lösung wird demonstriert. Der Anstieg der Härte während des Alterns von übersättigten, festen α -Lösungen ist jedoch sehr gering. Mikroskopische Untersuchungen zeigen das Vorhandensein von Diskontinuitäten.

Die meistversprechenden Legierungen, welche untersucht wurden, haben Zusammensetzungen, die nach Wärmebehandlung zum thoriumreichen Ende der festen β -Lösung tendieren, welche bei über 1000°C existiert. Die feste β -Lösung wird umgewandelt durch Abschrecken. Das Tempern der abgeschreckten Legierung erzeugt eine stabilere Struktur mit sehr brauchbaren mechanischen Eigenschaften. Eine Untersuchung der isothermen Transformation der festen β -Lösung wurde durchgeführt und ein ZTU-Schaubild für eine Legierung von 39 At. % Zirkon erhalten. Das Umwandlungsprodukt ist hauptsächlich lamellar und verspricht hohen Spannungsanforderungen gewachsen zu sein.

1. Introduction

Because of its nuclear properties, interest in thorium has been stimulated in recent years. However, pure thorium has poor mechanical properties and the need for increased strength calls for the investigation of promising alloy systems. The basic factors governing the alloying behaviour of thorium are the application of the

Hume-Rothery "size-factor" rule and the electrochemical effect. Thorium has a relatively high atomic diameter (3.59 Å) and is electro-positive in character. Therefore, the elements capable of appreciable substitutional solid solubility are limited to zirconium and hafnium in Group IVA of the periodic table, the rare earths, scandium, yttrium, indium, thallium and β

† Now at the Berkeley Nuclear Laboratories of the Central Electricity Generating Board, Berkeley, Glos. U.K.

uranium. The elements which can enter interstitial solution are hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen. However, most of the elements form compounds with very little or no solubility.

The need for low neutron absorption, however, imposes a further and significant restriction in the choice of suitable alloying elements, for only those with relatively low neutron capture cross-section can be seriously considered for nuclear applications. For example, on this basis, possible alloying additions to thorium are: O, C, Be, Bi, Mg, Si, Zr, Pb, Al, U. Recent studies on some of these systems have been made, e.g. Th-O, -N, -C¹⁾, Th-Si²⁾; Th-Al³⁾; Th-U^{4,5)}.

Apart from the thorium-uranium system, the substitutional solid solutions have received very little attention. Zirconium, satisfactory from the neutron capture aspect, exhibits appreciable solubility in both allotropic forms of thorium and therefore presents two possible avenues of heat-treatment. The limited region of solubility of zirconium in α thorium, shown in the early diagrams^{6,7)} has been studied recently in greater detail by Johnson and Honeycombe⁸⁾ and by Evans and Raynor⁹⁾. They show that the solubility changes from 5.0 at % at 650°C to

9.9 at % at 920°C, reaching a maximum at 10.2 at % over the temperature range 940–1000°C. Carlson⁶⁾ first postulated the extensive solubility in bcc β thorium at high temperatures, where the lattice parameter decreases from 4.11 Å for unalloyed thorium¹⁰⁾ to 3.85 Å at 1000°C for 50 at % zirconium⁷⁾. The most recent constitutional work on thorium-zirconium alloys up to 16 at %^{8,9)} and from 15 to 100 % zirconium¹¹⁾ has been combined to present the diagram in fig. 1. The general form is similar to that proposed by Gibson, Loomis and Carlson⁷⁾.

2. Experimental Methods

2.1. RAW MATERIALS AND ALLOY PREPARATION

Thorium, being an extremely reactive metal, was melted and alloyed with iodide zirconium in an arc furnace.

The basic raw material consisted of electrolytically prepared thorium dendrites which, after consolidation to small ingots (30–40 g) by argon arc melting, gave metal having a total thorium content of 99.8 wt % and containing 50–170 ppm carbon, 2000 ppm oxygen with total metallic impurities less than 700 ppm. A small quantity of iodide thorium was also

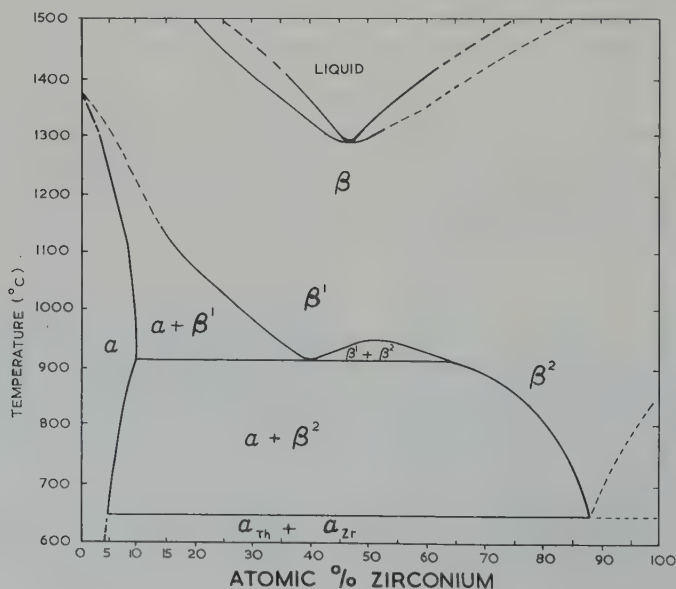


Fig. 1. The thorium-zirconium equilibrium diagram.

employed. (60 ppm nitrogen, 20 ppm iron, 200 ppm calcium, hardness 19–38 VPN).

2.2. SPECIMEN PREPARATION

All ingots after arc-melting were reduced by cold work to ensure sufficient, suitably-sized specimens for heat-treatment and to assist in obtaining homogeneous material. Rolling was performed in small hand-operated rolls and swaging was used initially to reduce the larger ingots.

2.3. HEAT-TREATMENTS

Specimens for heat-treatment were first encapsulated and then heat-treated in horizontal tube furnaces. The treatments terminated in water-quenching the capsule and breaking open under water. The specimens were encapsulated under a vacuum of better than 10^{-4} mm of mercury, in Pyrex for temperatures up to 600°C and in silica, after wrapping in tantalum foil, for temperatures up to 1100°C . For temperatures above 1100°C , the silica capsules were filled with gettered argon at a reduced pressure, calculated to give a slight positive pressure at the heat-treatment temperature.

For the isothermal work, where rapid heat transfer was necessary, the specimens (0.25 cm

long by 0.48 cm diam.) were homogenised at 1100°C in a vertical tube furnace through which a slow stream of dried, high purity argon was passing. Each specimen was attached by fine molybdenum wire to a nichrome support. After 30 min at 1100°C , the specimens were rapidly transferred to a molten lead bath. Micro-examination revealed very little oxidation after heat treatment at 1100°C and showed that the specimens remained free from contamination by the lead.

2.4. MICRO-EXAMINATION

A number of techniques was used to reveal the microstructures and thereby assist in their interpretation. These included air-tarnishing after diamond polishing, polish attack, cathodic etching and electrolytic preparation, details of which are described in a previous paper⁸).

2.5. MECHANICAL TESTING

Hardness was determined using the Vickers diamond pyramid indenter loaded at 5, 10 or 20 kg according to the condition of the specimen. All results are the average of at least three values. For tensile testing, flat strip 0.8 mm thick was made by cold rolling annealed rod of one alloy. Hounsfield Tensometer test pieces

TABLE 1
Hardness results of alloys heat-treated at 900°C and 1300°C and water-quenched

at % Zr	wt % Zr	Electrolytic thorium W.Q. from 900°C	Electrolytic thorium W.Q. from 1300°C	Iodide thorium W.Q. from 900°C
0	0	61	77	—
2.4	1.0	59	—	—
4.9	2.0	78	94	74
7.3	3.0	84/87	105	78
8.5	3.5	—	—	90
9.6	4.0	97	—	97
10.8	4.5	—	—	93
11.8	5.0	94	122	97
16.0	7.0	—	—	99
22	10.0	114	208	—
31	15.0	125	261 †	—
39	20.0	142	281 ††	—
52	30.0	164	—	—

† (1050°C)

†† (1100°C)

were stamped out using a die which produced specimens with a gauge-length of 2.5×0.3 cm and shoulders 1.8×0.75 cm.

3. Experimental Results

3.1. PRECIPITATION FROM THE α -SOLID SOLUTION

The relevant alloys contained 4.9, 7.3, 9.6, and 11.8 at % zirconium and were made from electrolytic thorium. A 7.3 at % alloy was also made from iodide thorium. Solution treatment was carried out in the range 900 – 920°C followed by water quenching. The solution hardening by the zirconium in these alloys quenched from the α region is shown in table 1. The alloys were then aged at temperatures between 350° and 750°C but none of the alloys showed marked hardening after this treatment. In fig. 2 typical results are plotted, in this case for the 7.3 at % alloy aged at 500°C . This particular alloy was made from iodide thorium to eliminate many of the inclusions and thus facilitate microscopic examination.

The microstructures of the aged specimens revealed a discontinuous precipitate (fig. 3), the rate of growth of which is also shown in fig. 2 for ageing at 500°C . After the alloy had been aged for 20 hours, when 20 % transformation

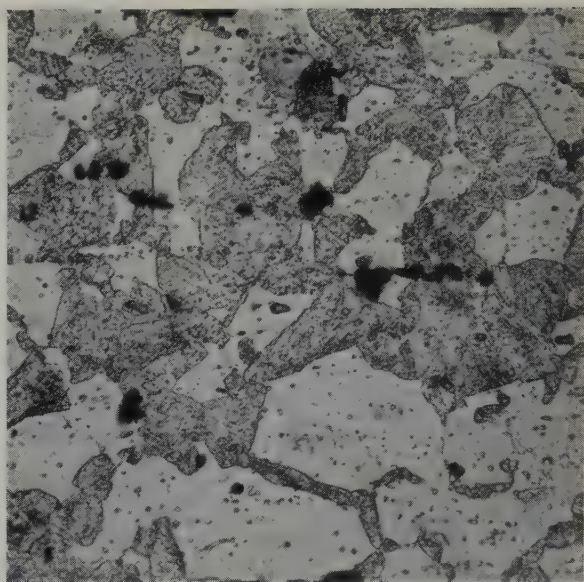


Fig. 3. 7.3 at % zirconium alloy. Annealed at 900°C , water-quenched, then aged for 6 h at 600°C and water-quenched. Discontinuous precipitation in a matrix of α solid solution. Oxide (black) aligned in direction of rolling prior to solution treatment. Electrolytic polish. $\times 400$

to cellular precipitate had occurred, definite signs of continuous precipitation were observed. The precipitate morphology was also examined at other compositions and ageing temperatures. Where the supersaturation was high, e.g. 7.3,

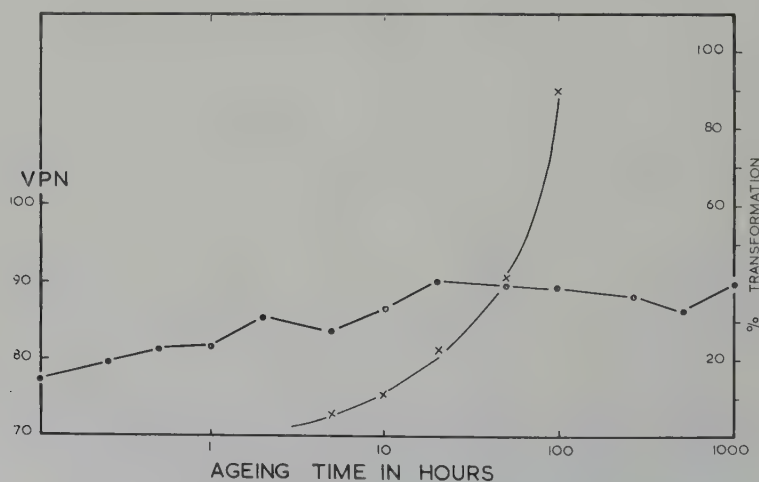


Fig. 2. Ageing curve at 500°C for a thorium/7.3 at % zirconium alloy. Solution treatment at 900°C . Percentage of the microstructure transformed by discontinuous precipitate also plotted. Key: ● hardness; × % transformation.

9.6, 11.8 at % zirconium aged at 500–700° C, the discontinuous type of precipitate again predominated, but it was not observed when the supersaturation was low, e.g. the 4.9 at % zirconium alloy aged at 500° C; however, this brought no improvement in the degree of hardening.

3.2. THE DECOMPOSITION OF THE TRANSFORMED β SOLID SOLUTION

An investigation on alloys quenched from the high temperature (above 950° C) bcc solid solution range and subsequently aged was carried out with alloys containing 22, 31 and 39 at % zirconium. The microstructures of as-quenched specimens were martensitic in the 22 at % and banded or “tweedy” in the 31 and 39 at % zirconium alloys. Examples of these microstructures are shown in figs. 4 and 5 respectively. Also studied, but in less detail, were a 4.9 at % and an 11.8 at % zirconium alloy which differed from the higher zirconium alloys by exhibiting a normal equi-axed structure after quenching from the β region. Although

these as-quenched microstructures were not banded or acicular, previous work⁸⁾ indicated that the β solid solution in this composition range transformed on quenching to a strained fcc structure.

3.2.1. 4.9 at % zirconium alloy

A series of specimens was solution-treated at 1300° C, water-quenched and aged at 500° C. The hardness results obtained are shown in fig. 6, curve A. Although the hardness of the quenched specimen (94 VPN) was somewhat higher than that of the same alloy quenched from the α -solid solution (78 VPN), the degree of hardening on ageing was slight and comparable to the behaviour of the series solution-treated at the lower temperature (900° C). All the microstructures, including the solution-treated specimen, exhibited a fine precipitate, which appeared to be an impurity. No definite evidence for the precipitation of α zirconium on ageing was obtained, nor was a discontinuous precipitate observed. The impurity particles were also observed in unalloyed electrolytic



Fig. 4. 22 at % zirconium alloy. Annealed at 1300° C for 1 hour and water-quenched. Acicular structure of transformed β^1 . Black particles of oxide attacked by electrolyte. Electrolytic polish. $\times 900$ (oblique illumination)

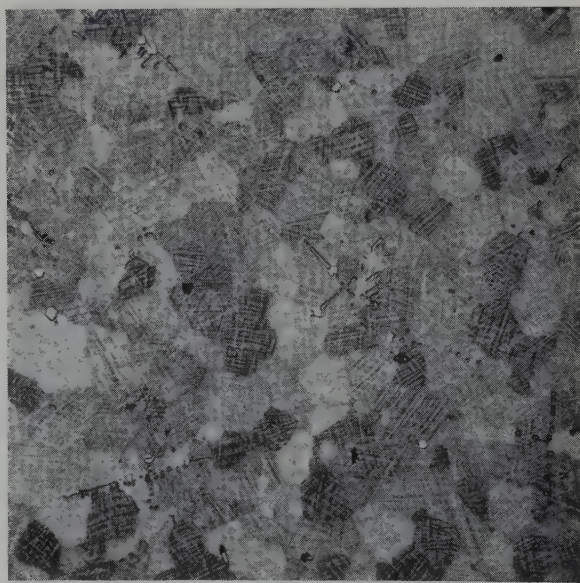


Fig. 5. 39 at % zirconium alloy. Annealed at 1050° C for 1 hour and water-quenched. Weave-type banded structure of transformed β^1 . Small white particles are zirconium carbide, oxide (grey) in partially dendritic form. Cathodically etched. $\times 150$

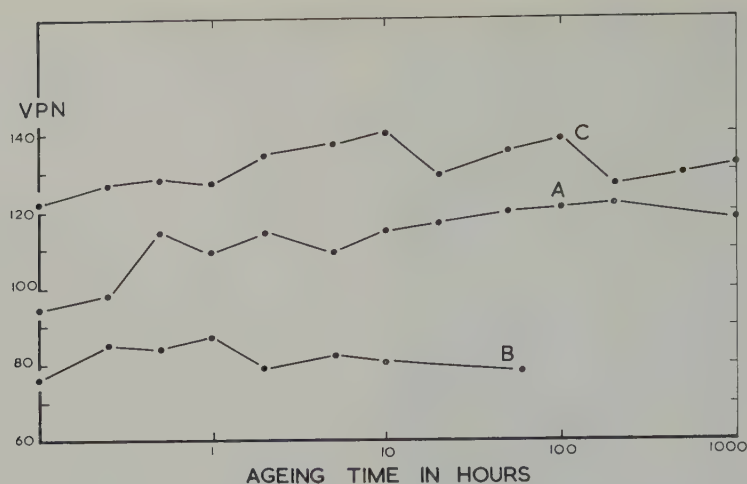


Fig. 6. Ageing curves at 500°C for two alloys and unalloyed electrolytic thorium. Solution treatment at 1300°C. Key: A – thorium/4.9 at % zirconium alloy; B – electrolytic thorium unalloyed; C – thorium/11.8 at % zirconium alloy. Experimental error on curves A and C is up to ± 5 VPN.

thorium annealed at 1300°C. An “ageing curve” for electrolytic thorium, up to 50 h at 500°C (fig. 6, curve B), shows slight increases in hardness during the first hour of ageing.

3.2.2. 11.8 at % zirconium alloy

The hardness results for a series of specimens, heat-treated at 1300°C, water-quenched and aged at 500°C are given in fig. 6, curve C. Once more no marked hardening resulted, but the level of hardness again remained above that of the same alloy solution-treated at 900°C and quenched (table 1).

The transformed β solid solution decomposed on ageing to form a discontinuous precipitate. This started to form after approximately two hours and was complete after 20 hours ageing. A rate-of-growth curve for the discontinuous precipitate was not obtained owing to the presence of a grain-boundary phase which was later demonstrated to form during the quench. The microstructures also exhibited slight grain boundary liquation.

3.2.3. 22 at % zirconium alloy

The specimens were solution-treated at 1300°C, water-quenched and aged up to 1000 h at 300°C, 500°C and 600°C. The hardness

curves shown in fig. 7 were obtained. The chief features are the over-ageing of the 600°C series, the rise at 500°C to a plateau of about 240 VPN lasting for 5 h, and the first sign of hardening at 200 h in the 300°C series. The hardness of the β -quenched alloy is again higher than that of the same alloy heat-treated at a lower temperature (table 1). In this series of specimens, which had a much higher zirconium content than the two previous alloys, the microstructure of the quenched alloy was acicular, fig. 4, and the aged specimens showed precipitation in these acicular markings (fig. 8). The precipitates appeared after 15 mins at 600°C and were very general after 1 h. After 20 h the acicular bands were barely detectable, owing to overall precipitation. At 500°C, precipitates were not detected optically until after 50 hours' ageing. No decomposition was observed at 300°C. The phases involved in the decomposition were identified on diamond-polished specimens, showing that α thorium (tarnished) and α zirconium (untarnished) were formed. The structure of an electrolytically polished specimen aged for 1000 h at 600°C is shown in fig. 9. Electron microscope examination was carried out on specimens in the as-quenched condition and after ageing for 1 h at 500°, 600° and 700° C. The development

of the precipitates within the needles is illustrated in figure 10 a-d.

Two features were observed in all microstructures of the 22 at % zirconium specimens heat-treated at 1300° C. One was slight liquation

at the grain boundaries, although 1300° C is at least 150° C below the solidus according to Gibson *et al.*⁷). The other feature, observed only occasionally, was a small amount of a grain boundary phase, presumably formed while the

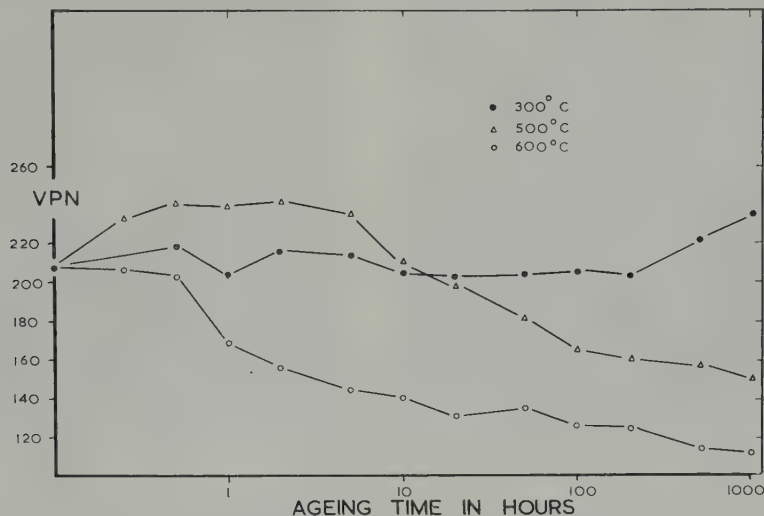


Fig. 7. Ageing curves at 300, 500 and 600° C for a thorium/22 at % zirconium alloy. Solution treatment at 1300° C.

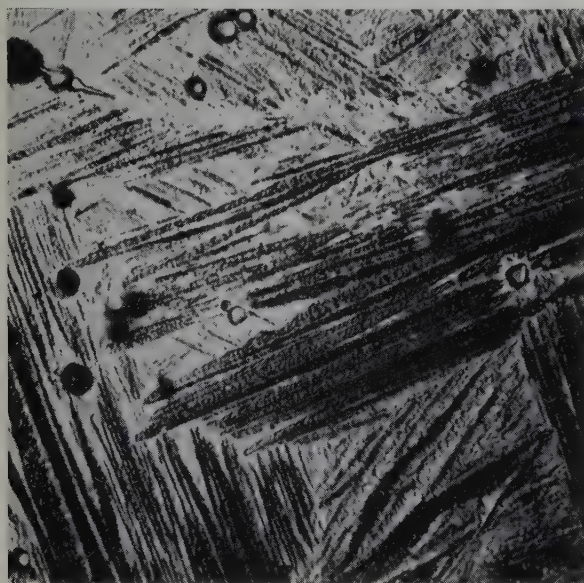


Fig. 8. 22 at % zirconium alloy. Annealed at 1300° C, water-quenched, aged at 600° C for 1 h and water-quenched. Precipitation within the bands of the acicular structure. Slight grain boundary liquation. Electrolytic polish (tarnished). $\times 600$

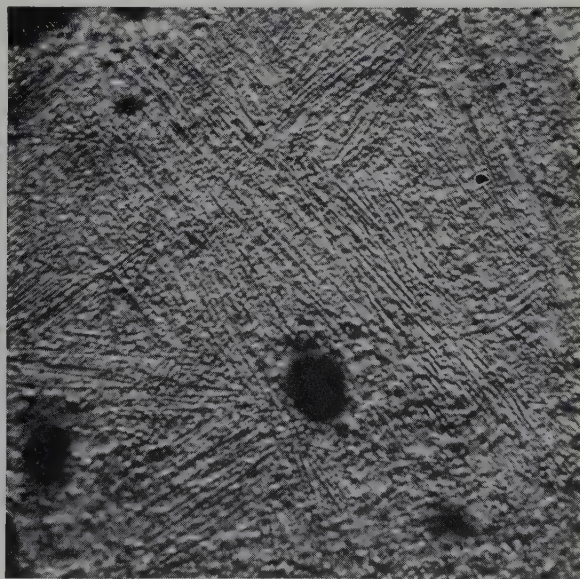


Fig. 9. 22 at % zirconium alloy. Annealed at 1300° C, water-quenched, aged at 600° C for 1000 h and water-quenched. Acicular structure decomposed into dispersion of α zirconium in α thorium solid solution. Black particles of thoria. Electrolytic polish. $\times 900$ (oblique illumination)



Fig. 10a.

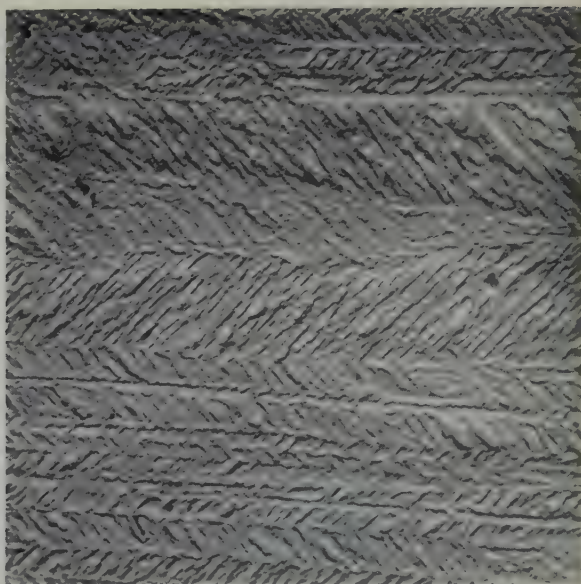


Fig. 10c.



Fig. 10b.



Fig. 10d.

Fig. 10. 22 at % zirconium alloy annealed at 1300° C for 1 hour, water-quenched. a. As quenched. Acicular transformed β^1 ; b. Aged at 500° C for 1 h. Acicular structure essentially unchanged; c. Aged at 600° C for 1 h. Signs of precipitation in needles; d. Aged at 700° C for 1 h. Lath-like precipitate in the needles. Carbon replicas, gold-palladium shadowed. $\times 10\,000$

capsule containing the specimen was removed from the heat treatment furnace and broken under cold water. An example is shown in fig. 11.

Because this alloy showed a promising increase in hardness after heat-treatment in the β region, specimens were prepared to examine the room temperature tensile properties in the as-quenched, aged and over-aged conditions. The results are listed in table 2.

3.2.4. 31 at % zirconium alloy

When this alloy was quenched from the β solid solution and subsequently aged, the changes in hardness were very similar to the previous alloy, but at a higher level of hardness. The hardening effect of quenching from the β region is illustrated in table 1. The changes in mechanical properties were not examined further, but a brief X-ray investigation was carried out on the banded structure formed on quenching, and its subsequent decomposition on ageing.

Specimens in the form of rods were employed⁸). The 31 at % Zr alloy, after heat treatment in the β region, was first examined metallographically, prior to thinning, to confirm that a banded structure existed in specimens of small cross section. Rods, solution treated together in the β region and then water-quenched, were aged. The X-ray diffraction patterns of quenched specimens showed very diffuse high angle lines, indicating a high degree of strain in the lattice. Low angle lines, however, were defined sufficiently to be indexed in terms of the α thorium

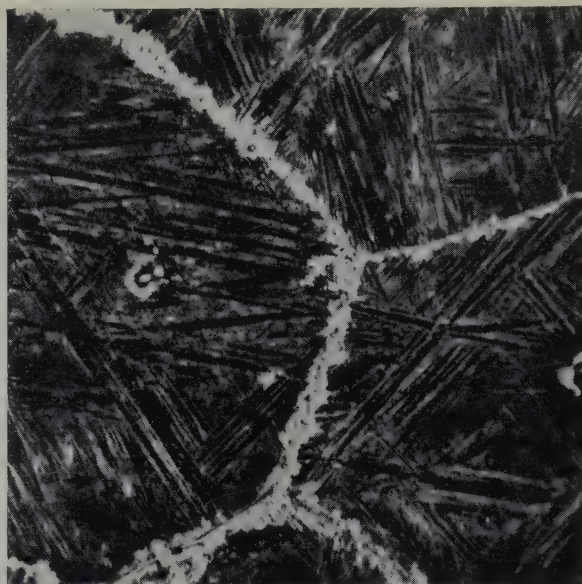


Fig. 11. 22 at % zirconium alloy. Annealed at 1300° C for 1 h, water-quenched, aged at 500° C for 5 h. Acicular structure; the grain boundary phase was formed during the quench and is lamellar. Electrolytic polish, heavy tarnish. $\times 600$

fcc structure. Close examination of the lines with values of θ below about 40° and, in particular, the (200) and (220) lines, did not reveal any evidence for tetragonality in the crystal structure in the quenched state (such as greater broadening or splitting). The α thorium diffraction lines sharpened on ageing and it was possible to measure those lines with θ values from 15 to 74° (i.e. (111) to (620)), and then, with the help of the Nelson-Riley extrapolation, obtain a value of the lattice constant. This was carried out on a specimen aged 220 h at 610° C, which gave a diffraction pattern in which

TABLE 2
Mechanical properties of the 22 at % zirconium alloy

Heat treatment	0.2 % Proof stress (psi)	Max. stress (psi)	Elongation (%)
Solution treated for 1 h. at 1300° C + W.Q. . .	75 200	78 800	1.6
Aged 53 h. 500° C after solution treatment. . .	78 900	82 400	1.9
Aged 1000 h. 500° C after solution treatment. .	61 900	71 600	4.5

α zirconium lines were first detected. The result obtained, 5.061 kX, implies a figure of 3.2 at % for the amount of zirconium in solution in the α thorium after such an ageing treatment, whereas the equilibrium solubility for electrolytic thorium-zirconium alloys ⁸⁾ at this temperature is 3.4 at %.

3.2.5. 39 at % zirconium alloy

The quenched alloy was harder than the previously described β quenched alloys and also harder than the same alloy annealed at lower temperatures in the two phase ($\alpha + \beta^2$) region. These values can be compared in table 1. The decomposition of the transformed solid solution was followed with specimens solution-treated at 1150° C, water-quenched and subsequently aged at 300°, 500° and 600° C. The hardness changes are recorded in fig. 12. No increase in hardness was observed at 600° C, but some hardening did occur at the lower temperatures, and persisted in the 300° C series.

The edges of the quenched specimens showed well-defined bands, but the centres were banded on a finer scale (fig. 5). (However, under polarized light, a coarse, poorly defined banded pattern was discernible in the finer structure). On ageing at 600° C, lathlike precipitates lying at an angle across a band were observed after

15 min and were frequently seen at the intersections of bands in the early stages of ageing (fig. 13). Further ageing caused degeneration of the structure, as illustrated in fig. 14. At 500° C, where decomposition proceeded at a slower rate, the precipitates were not observable optically until about 5 hours had elapsed (fig. 15). No signs of decomposition were detected in the series aged at 300° C.

3.3. THE ISOTHERMAL TRANSFORMATION OF THE β SOLID SOLUTION

Preliminary work on the 39 at % Zr alloy established that a lamellar reaction product could be obtained when the β solid solution was isothermally heat-treated below the monotectoid horizontal. However, a 46 at % Zr alloy (the monotectoid composition from the American work) ⁷⁾ did not produce the simple cellular product observed in the 39 at % alloy. Instead, only a little cellular product was observed, strongly associated with an acicular phase (fig. 16). This acicular phase tarnished readily and was identified as α thorium.

Further work was therefore carried out on the 39 at % Zr alloy and structures similar to fig. 17 were obtained. Needles of α were still observed, however, but only at the higher temperatures; they disappeared below 867° C.

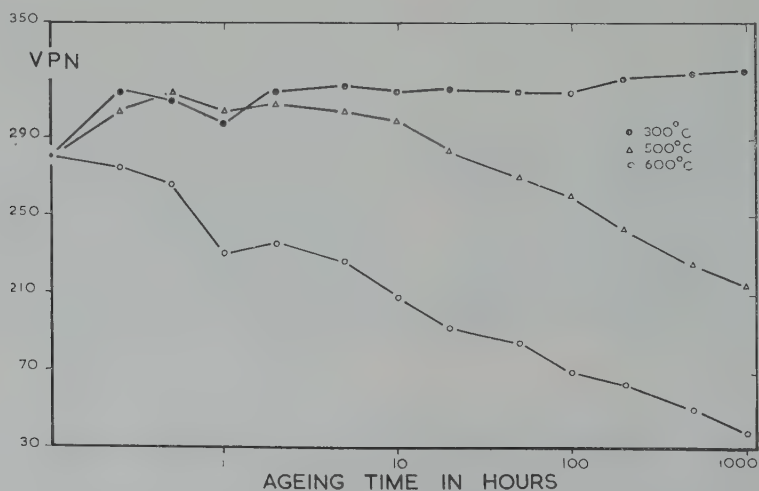


Fig. 12. Ageing curves at 300, 500 and 600° C for a thorium/39 at % zirconium alloy. Solution treatment at 1150° C.

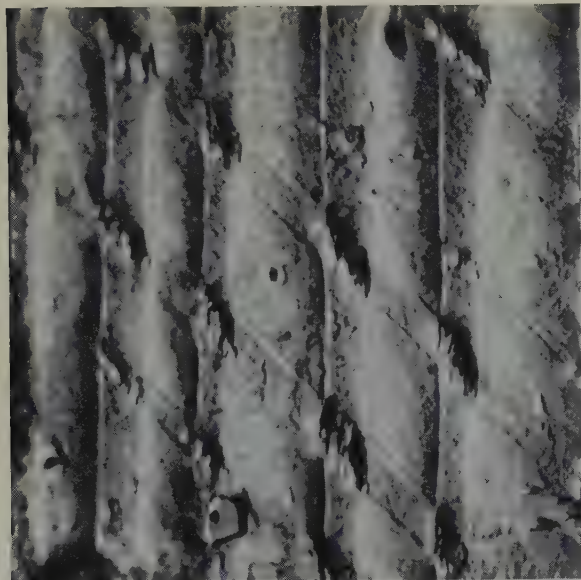


Fig. 13. 39 at % zirconium alloy. Annealed at 1150° C for 24 h, water-quenched, aged at 600° C for 1 h and water-quenched. Precipitation at intersections of bands. Electrolytic polish (oblique illumination). $\times 800$

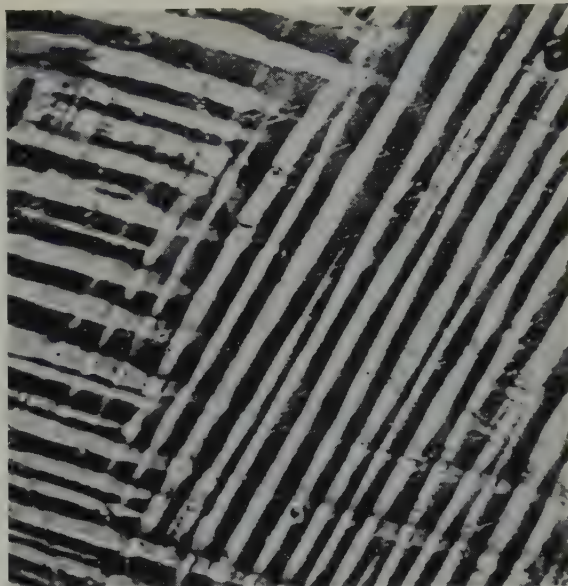


Fig. 15. 39 at % zirconium alloy. Annealed at 1150° C for 24 h, water-quenched, aged at 500° C for 5 h and water-quenched. Broad bands of transformed β^1 formed at the edge of the specimen. Early stage of precipitation within bands. Electrolytic polish (tarnished). $\times 500$

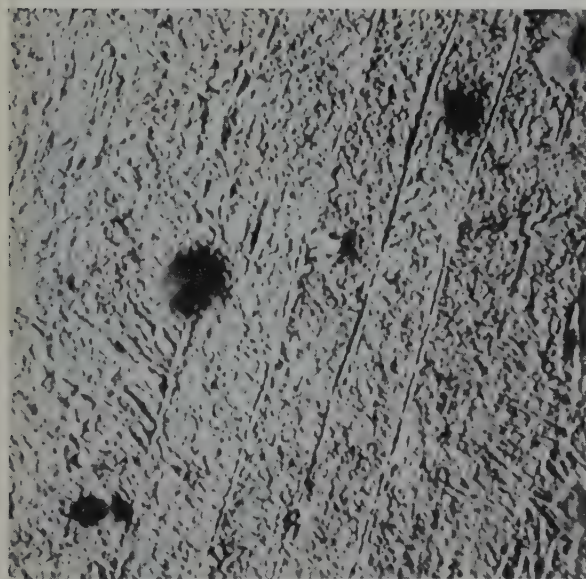


Fig. 14. 39 at % zirconium alloy. Annealed at 1150° C for 24 h, water-quenched, aged at 600° C for 1000 h and water-quenched. Banded structure decomposed into dispersion of α zirconium in α thorium solid solution. Electrolytic polish (oblique illumination). $\times 900$

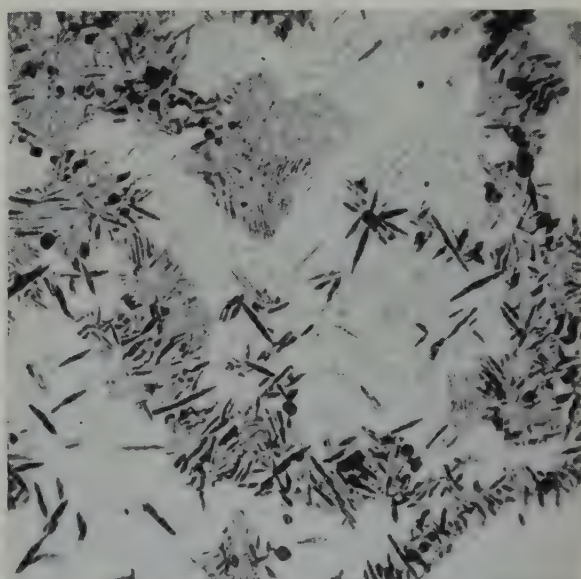


Fig. 16. 46 at % zirconium alloy. Held at 1100° C for 30 min then isothermally transformed in a lead bath for 5 min at 913° C. Partly transformed. Cells with lamellar structure, needles of α (which have tarnished). Diamond polished. $\times 550$



Fig. 17. 39 at % zirconium alloy. Held at 1100° C for 30 min then isothermally transformed in a lead bath for 60 sec at 893° C. Almost complete transformation to cellular precipitate. Electrolytic polish (oblique illumination). $\times 1200$

Because the cellular reaction product predominated it was possible to follow the transformation by quantitative metallography and obtain a time-temperature-transformation relationship (fig. 18). The hardness of fully transformed specimens, indicated on the T-T-T diagram, show that the transformation product is substantially harder at lower temperatures and this is related to the finer structure of the cells. Electron micrographs of the cells which

formed above and below the nose of the C-curve are illustrated in figs. 19(a) and (b). The cells had a feathery outline and when formed at the higher temperatures possessed a distinctly lamellar structure. At the lower temperatures the lamellae were exceptionally fine.

3.4. THE TRANSFORMATION DIAGRAM

3.4.1. 900–840° C

The results from point-counting the transformed product were plotted in the form of rate curves (fig. 20) from which the 5 % and 95 % transformation times were obtained.

3.4.2. Below 840° C

The accuracy in measuring times of transformation below 5 sec is questionable with the technique employed and so the lower half of the T-T-T diagram was determined by examining the water quenched specimens after 5 sec and 60 sec in the lead bath.

In the range 771–739° C all specimens were fully transformed to the lamellar structure after 5 sec, but at 734° C a few untransformed areas were present. After 5 sec at 732, 730 and 728° C, there was less lamellar structure, which suggested that the lower half of the C-curve had been reached. To confirm this, a specimen was held at 730° C for 60 sec in the lead bath and revealed complete transformation to the lamellar structure.

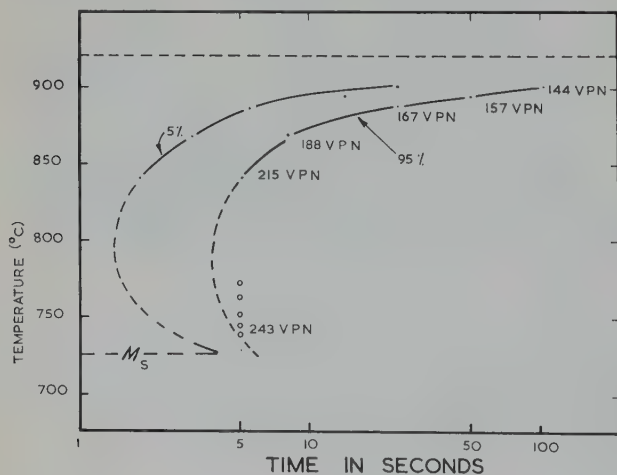


Fig. 18. Illustrates the 5 % and 95 % transformation curves for a thorium/39 at % zirconium alloy. Hardness values correspond to approximately 100 % transformation. Key for 5 seconds heat-treatment. \circ fully transformed; \bullet partially transformed.

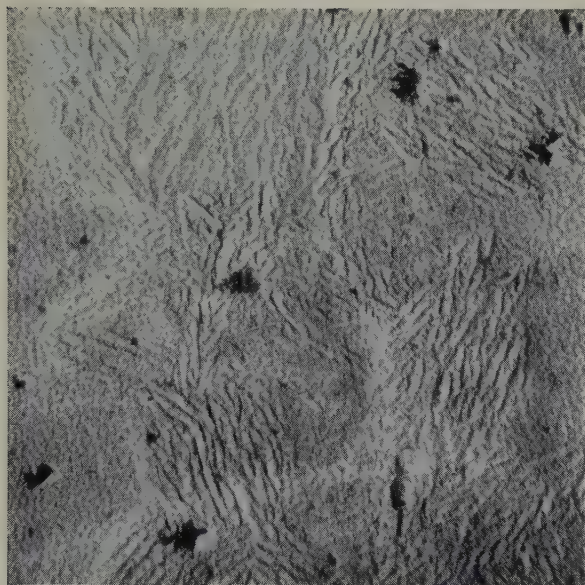


Fig. 19a.

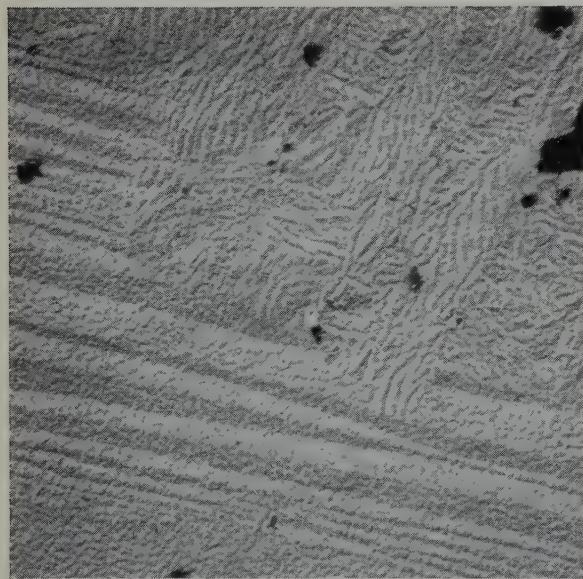


Fig. 19b.

Fig. 19. 39 at % zirconium alloy. Held at 1100° C for 30 min before isothermal transformation.

a) 3 sec at 840° C then quenched. $\times 7000$

b) 5 sec at 728° C then quenched. $\times 13\,000$

Carbon replicas, gold-palladium shadowed.

3.4.3. The M_s temperature

The M_s is defined here as the temperature below which β transforms to the martensitic structure before any other reaction occurs.

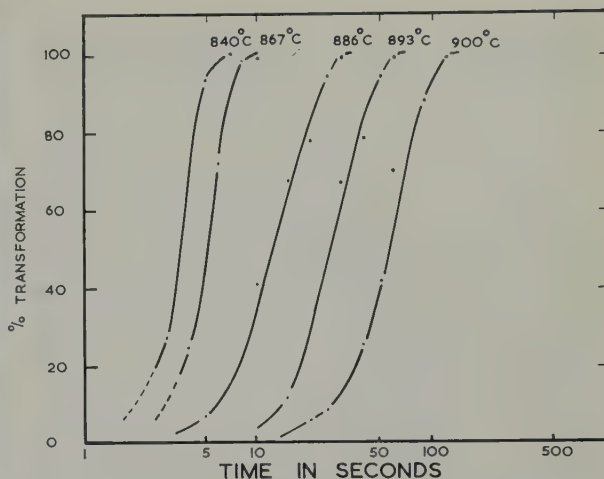


Fig. 20. Percentage transformation to cellular product plotted against time. Thorium/39 at % zirconium alloy isothermally heat-treated at 840, 867, 886, 893 and 900° C in a lead bath. Solution treatment at 1100° C.

Continuing the examination of specimens heat-treated for 5 and 60 sec below 728° C, it was found that whereas complete lamellar transformation was observed at 726° C after 60 sec, only the martensitically transformed β was observed after 60 sec at 723° C; holding for longer times below 723° C did not produce transformation to the lamellar structure. The M_s temperature is therefore between 723 and 726° C.

It was evident that, in some specimens, the transfer to the lead bath introduced enough cooling to nucleate a small amount of transformation at the grain boundaries, owing to the proximity of the nose of the C-curve to zero time. It is interesting to note that the markings in the matrix (fig. 19(b)) are characteristically martensitic. However, owing to the reaction of the alloy with the atmosphere it was not possible to observe whether such markings produce a relief effect on polished surfaces.

3.4.4. Transformation below the M_s

Specimens were isothermally heat-treated at 500° C for times up to 240 h. The decomposition of the transformed β solid solution followed the same course as the specimens aged at 500° C

after water-quenching from the β region, the details of which have been described earlier. The hardness changes too were very similar.

3.4.5. Transformation of other alloys

- (i) 22 at % Zr alloy. The transformation times of this alloy were very short, 1–2 sec giving 80 % transformation at 900° C. The lamellar product was finer but otherwise was very similar to that obtained in the 39 at % Zr alloy. Very little α was formed even at the higher temperature.
- (ii) 52 at % Zr alloy. Transformation at 897° C produced acicular α , mainly at the grain-boundaries (fig. 21) in contrast to the lower zirconium alloys where it was nucleated in the grains.

4. Discussion

The decrease in solubility of zirconium in α thorium with decreasing temperature follows the conventional pattern of terminal solid solutions, many of which have proved amenable

to age-hardening treatment. However, in the thorium-zirconium system, the alloys quenched from the α thorium solid solution exhibit only a small hardness change on ageing. This is probably due to a lack of coherency hardening before the development of either discontinuous or continuous precipitation; the slight hardening observed was not associated specifically with either form of precipitate. In the 7.3 at % zirconium alloy, where cellular precipitation occurred, the ultimate hardness (fig. 2) was due to a dispersion of a second phase (α zirconium) in a recrystallised matrix (α thorium).

As in the present work on thorium-zirconium alloys, thorium-uranium alloys (where the precipitating phase is also a solid solution) do not show a promising age-hardening effect¹²). It is significant that the only thorium systems with terminal substitutional solid solutions which have shown appreciable hardening on ageing are those with aluminium¹²) and indium^{13,14}) where, in both cases, compounds are formed (i.e. ThAl_2 , Th_2In).

Alloys quenched from the β' region show a much higher level of hardness. This is due to two factors. Firstly, more zirconium can enter the high temperature bcc solid solution, and secondly, the β phase transforms on quenching to a strained fcc lattice, with the zirconium remaining in supersaturated solid solution. This transformation on quenching accounts for the difference in hardness of the 11.8 at % zirconium alloy quenched from the β and α regions (table 1). However, the microstructures of this alloy quenched from the β region were not those characteristic of transformed β in the higher zirconium alloys. The absence of acicular or banded markings, together with the relatively slight line broadening in the diffraction photographs, are probably both related to the small amount of zirconium in solution. The appearance of the quenched structure in the higher zirconium alloys also depends on the amount of zirconium in solution at the time of quenching. The martensitic markings exhibited in the 22 at % Zr alloy changed to the banded and tweed structures at higher zirconium contents.



Fig. 21. 52 at % zirconium alloy. Held at 1100° C for 30 min then isothermally transformed in a lead bath for 20 sec at 897° C. Early stage in the grain boundary growth of α needles. Electrolytic polish.
× 1200

The X-ray studies have shown that for the compositions investigated all the microstructures correspond to a highly-strained fcc lattice based on α thorium.

The promising hardness level of the alloys quenched from the β region subsequently proved to be a suitable basis for further heat treatment. Indeed, after decomposition on ageing, the β solution-treated specimens still produced a greater hardness than that obtainable from equilibrium in the two phase fields, ($\alpha + \beta^1$, $\alpha + \beta^2$).

The mode of decomposition completely changed as the zirconium content increased. In the 11.8 at % alloy, the precipitate was discontinuous and closely related to that obtained in alloys originally solution treated in the α region. The 22 and 39 at % Zr alloys both give a similar general precipitate on ageing, although the differences in as-quenched hardness must be related to the amount of zirconium in solution at the quenching temperature. In both the higher zirconium alloys there appears to be much benefit to be gained by the quenching and tempering treatment rather than the heat-treatment in the two phase fields at lower temperatures. The chief reason for the higher hardness lies in the distribution of the second phase as fine lath-like particles in the bands or needles.

A feature of the ageing curves (figs. 7 and 12) is the immediate increase in hardness at 300° C and 500° C which may be associated with the highly strained structure trying to reach equilibrium by the rejection of excess solute, probably as a very fine coherent precipitate at this stage because there was no sign of precipitation after 1 h at 500° C (fig. 10b). Even after 1 h at 600° C (fig. 10c) precipitation is only just observable. Also in both alloys there is a significant kink in the hardness graph at 1 h, which is most marked with the 39 at % Zr alloy (fig. 12). There was no microscopic evidence to account for such a temporary fall in hardness. The initial rise in hardness could be related to the co-precipitation of an impurity at a different rate or a multi-stage ageing process. A third

alternative, which is more probable, is localised coherent precipitation which, when followed by overageing of the depleted matrix, produces the kink prior to the general precipitation associated with the second peak.

Harding and Waldron¹⁵⁾ have noted two stages in the decomposition of a banded structure in the uranium-titanium system. Here there was precipitation of compound (U_2Ti) along the ribs of the bands, followed by nucleation of new α grains which dissolved and then reprecipitated the U_2Ti . A closer resemblance to the thorium-zirconium alloys is seen in the uranium-molybdenum system¹⁵⁾ where the banded structure, which increased in hardness on tempering, decomposed by precipitation of a solid solution as second phase, and the formation of strain-free α occurred.

In the isothermal transformation of the β solid solution there are certain similarities with a eutectoid reaction, e.g. the diagram is basically similar and a lamellar reaction product was obtained. However, there are several points of difference: firstly, instead of a lamellar product in the alloys containing between 22 and 52 at % zirconium, α thorium was initially formed. Also, the 22 at % Zr alloy, which is hypo-monotectoid, would have produced α preferentially and this was not observed. A third respect in which there is dissimilarity from a eutectoid system is the preferential transformation to α of the hyper-monotectoid alloys (46 and 52 at % Zr, figs. 16, 21). The cellular product formed above and below the nose (figs. 19(a) and (b)) does not differ sufficiently in appearance to suggest that the product is bainitic at the lower temperatures.

In the alloys with 22 to 52 at % Zr, the cellular precipitation predominates as the degree of supersaturation, with respect to the precipitating α phase, increases, for a given temperature of transformation. (The α thorium solid solution is the only phase that can precipitate because β^1 and β^2 are essentially the same.) Thus the β^1 solid solution decomposes in a similar way to a conventional supersaturated solid solution, where the mode of precipitation

is related to the degree of supersaturation.

The 39 at % Zr alloy, was chosen in the present work because it formed less primary α phase than the 46 at % alloy. However, the composition of the monotectoid has since been determined by Murray¹¹) with similar starting materials to those used in the present work and is now given as 40 at % zirconium. The temperature of the monotectoid horizontal was not determined specifically but it was found possible to transform specimens isothermally in the range 910° to 920° C and obtain a lamellar structure. Murray gives a temperature of $917 \pm 7.5^\circ$ C for the monotectoid horizontal, in agreement with the value of 920° C obtained by Ivanov and Badajeva¹⁶).

While the age hardening characteristics of the thorium-zirconium alloys are not impressive from the practical viewpoint, the results of heat-treatment of some of the higher zirconium alloys are encouraging. For example, the tensile strength of the 22 at % zirconium alloy aged at 500° C is higher than that obtained with thorium-carbon alloys containing 0.22 at % carbon¹) which was the most promising of the earlier alloys investigated.

Acknowledgements

Financial support from an extra-mural research contract with the Atomic Energy Research Establishment, Harwell is gratefully acknowledged. The help and co-operation of

Dr. P. C. L. Pfeil, Dr. G. K. Williamson and Mrs. J. R. Thomson of the Metallurgy Division, AERE, is much appreciated. The authors would also like to thank Dr. T. Raine of Associated Electrical Industries (Manchester) Ltd., for the gift of the iodide thorium.

References

- 1) M. D. Smith and R. W. K. Honeycombe, *J. Nucl. Mat.* **1** (1959) 345
- 2) J. R. Murray, private communication (1956)
- 3) J. R. Murray, *J. Inst. Metals* **84** (1955-56) 91
- 4) J. R. Murray, *J. Inst. Metals* **87** (1958-59) 94
- 5) W. B. Wilson, A. E. Austin and C. M. Schwartz, *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs.* **212** (1958) 52
- 6) H. A. Saller and F. A. Rough, USAEC (Battelle Memorial Institute) Publication, BMI-1000 (1953)
- 7) E. D. Gibson, B. A. Loomis and O. N. Carlson, *Trans. Amer. Soc. Metals* **50** (1958) 348
- 8) R. H. Johnson and R. W. K. Honeycombe, *J. Nucl. Mat.* **4** (1961) 59
- 9) D. S. Evans and G. V. Raynor, *J. Nucl. Mat.* **4** (1961) 66
- 10) P. Chiotti, *J. Electrochem. Soc.* **101** (1954) 567
- 11) J. R. Murray, *J. Less-Common Metals* **2** (1960) 1
- 12) G. H. Bannister, R. C. Burnett and J. R. Murray, *J. Nucl. Mat.* **2** (1960) 51
- 13) J. R. Murray, *J. Less-Common Metals* **1** (1959) 314
- 14) R. M. Goldhoff, H. R. Ogden and R. I. Jaffee, USAEC (Battelle Memorial Institute) Publication, BMI 776
- 15) A. E. Harding and M. B. Waldron, UKAEA (Harwell) Report, AERE M/R-2673A (1958)
- 16) O. S. Ivanov and T. A. Badajeva, *Proc. Second Geneva Conference* (1958)

ADIABATIC ELASTIC MODULI OF SINGLE CRYSTAL ALPHA ZIRCONIUM

E. S. FISHER and C. J. RENKEN

Argonne National Laboratory, Argonne, Ill. USA

Received 8 December 1960

The elastic moduli of alpha zirconium at 20° C have been derived from measurement of the velocities of ultrasonic waves using the phase comparison technique of McSkimin. The values computed for a density of 6.505 g/cm³ are as follows in units of 10¹² dynes/cm²:

$$\begin{aligned}c_{11} &= 1.435 \pm 0.002 \\c_{12} &= 0.725 \pm 0.002 \\c_{13} &= 0.654 \pm 0.002 \\c_{33} &= 1.649 \pm 0.002 \\c_{44} &= 0.3207 \pm 0.0003\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c_{11} &= 1.435 \pm 0.002 \\c_{12} &= 0.725 \pm 0.002 \\c_{13} &= 0.654 \pm 0.002 \\c_{33} &= 1.649 \pm 0.002 \\c_{44} &= 0.3207 \pm 0.0003\end{aligned}$$

Die Elastizitätsmodulen von Alpha-Zirkonium bei 20° C wurden aus Messungen entnommen, die nach der Phasenvergleichstechnik über die Geschwindigkeit von Ultraschallwellen von McSkimin durchgeführt wurden. Die errechneten Werte für eine Dichte von 6.505 g/cm³ sind im folgenden in Einheiten von 10¹² dynes/cm² angegeben:

$$\begin{aligned}c_{11} &= 1.435 \pm 0.002 \\c_{12} &= 0.725 \pm 0.002 \\c_{13} &= 0.654 \pm 0.002 \\c_{33} &= 1.649 \pm 0.002 \\c_{44} &= 0.3207 \pm 0.0003\end{aligned}$$

Les modules élastiques du zirconium α ont été déduits de la mesure des vitesses de propagation d'ondes ultrasonores en utilisant la technique de McSkimin de comparaison de phase. Les valeurs déterminées, pour une densité de 6,505 g/cm³, en 10¹² dynes/cm² comme unités, sont les suivantes:

1. Introduction

Pure zirconium metal solidifies from the liquid at approximately 1850° C¹⁾ to a body centered cubic structure, the β phase, and undergoes a solid state transformation to the hexagonal structure, alpha phase, at 862° C²⁾. The c/a ratio at room temperature is approximately 1.59³⁾. For hexagonal symmetry 5 independent elastic moduli, c_{11} , c_{33} , c_{12} , c_{13} and c_{44} , are sufficient and necessary to describe the elastic properties of the crystal according to classical elastic theory for small strains. This paper gives the values of these moduli at 20° C as determined from measurements of ultrasonic wave velocities in relatively small crystals of alpha zirconium using the phase comparison technique of McSkimin⁴⁾.

2. Measuring Procedure

In order to obtain the most accurate measurements of the elastic moduli in hexagonal crystals it is necessary to measure the velocities of waves propagated in at least 3 crystallographic directions. The dilational moduli, c_{33} and c_{11} , are obtained directly from the free space velocities for longitudinal waves propagated parallel and 90° to the [001] axis, respectively. The shear modulus c_{44} is obtained directly from either the velocities of shear waves propagated along [001] (with displacement in any direction in the (001) plane) or from shear waves propagated 90° to [001] with displacement in the [001] direction. The velocity for the other shear mode propagated in the 90° direction gives $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, permitting a determination of c_{12} , once c_{11} is

known. The modulus c_{13} is also obtained indirectly, in this case from either the quasi-longitudinal or quasi-shear wave velocities propagated in some direction less than 90° to $[001]$.

The buffer arrangement of McSkimin⁴⁾ was used to determine the velocities of pulsed high frequency ultrasonic waves propagated in the thickness directions of 3 different crystals. With this arrangement one measures the frequencies at which the specimen echoes are in phase with each other but out of phase with a strong signal which travels only between the quartz transducer and the specimen face through a fused quartz buffer rod and an appropriate seal⁴⁾. The wave velocity is derived from the relation:

$$V = \frac{2tf}{n + \gamma/360}$$

f being the observed "critical" frequency, t the thickness of the specimen, n the corresponding integral number of waves in the specimen and γ the angle in degrees associated with the phase shift in the seal. Details of the apparatus, procedure and methods for determining γ are described in ref. 4). For the present it may be pertinent to mention that "Nonaq" grease gave quite satisfactory seals for longitudinal waves. For shear waves, Dow Resin 276-V9 was found to be quite satisfactory, in contrast to Nonaq and Salol.

For the longitudinal modes the measurements included frequencies between 45 Mc/sec and 80 Mc/sec. For shear waves the measurements were confined to the range between 44 Mc/sec and 54 Mc/sec.

To maintain a uniform temperature among all measurements the specimen and buffer rod were encased in a water cooled jacket, with a thermocouple positioned near the specimen. The data given here were obtained at temperatures of $19.7^\circ \text{C} \pm 0.2^\circ \text{C}$.

3. Specimen Preparation

The single crystals were prepared from pieces of crystal bar zirconium subjected to the somewhat mysterious phase-change anneal process, which has provided varying degrees of success with zirconium⁵⁾, as well as titanium⁶⁾ and yttrium⁷⁾. The pieces were degassed to remove the hydride phase, wrapped in degassed tantalum sheet and sealed into evacuated fused quartz capsules. The capsules were heated for four hours at 1200°C (beta phase), furnace cooled to 840°C (alpha phase) and annealed at this latter temperature for about 10 days. During the heating, helium gas was passed continuously through the furnace chamber to minimize the contamination of the specimens by active gases diffusing through the capsule walls. After slow cooling to room temperature a number of the pieces contained grains with dimensions up to $\frac{5}{8}'' \times \frac{1}{2}''$ in cross section with thicknesses of $\frac{1}{4}''$. Since the velocity measuring technique is quite compatible with thickness down to $\frac{1}{16}''$ the crystals obtained were of more than satisfactory dimension. Each of the 3 crystals was then processed in such a way as to provide two flat faces perpendicular to one of the crystallographic directions desired. The method of preparing the crystal plates is given in ref. 8).

TABLE I
Description of zirconium crystals

Crystal	Deviation of normal to parallel faces and $[001]$ direction	Thickness (cm)	Lateral dimensions (cm)
A	$90^\circ \pm \frac{1}{2}^\circ$	$0.335\ 05 \pm 0.03\ \%$	$\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$
B	$46^\circ 50' \pm 10'$	0.316 23	$1\frac{1}{2} \times \frac{3}{4}$
C	$0^\circ \pm \frac{1}{2}^\circ$	0.432 56	$1 \times \frac{3}{4}$

The orientations and dimensions of each of the three specimens are given in Table 1. The principal orientations (crystals A and C) are considered accurate to ± 30 minutes of arc, as determined from back reflection Laue X-ray patterns. The determination of the intermediate orientation (crystal B), specifically the angle of rotation between the face normals and the C axis, requires greater accuracy since the derived value of c_{13} is quite sensitive to the rotation angle used in the calculation. Consequently, this rotation was measured on an X-ray diffractometer using the apparatus and scheme described in ref.⁸).

All three specimens produced Laue spots which showed no gross or significant substructure; it should be noted, however, that crystals B and C contained a considerable number of zirconium hydride plates, apparently due to diffusion of some hydrogen during their preparation. After the measurements, all three specimens were individually degassed and the evolved gas was collected. No perceptible volume was obtained from crystal A; crystals B and C both showed that approximately 10 ppm (by weight) of hydrogen had been present during the velocity measurements.

4. Results

The determination of the free space velocities for each wave mode, from the measured "in phase" frequencies, involved (1) applying the

seal phase shift correction, γ , and (2) an analysis of variation of the corrected velocities with frequency. The velocities computed after the first correction were at most 0.07 % below the uncorrected velocities, for longitudinal waves, and at most 0.03 % lower than the uncorrected shear wave velocities. In addition, the corrected velocities in all cases showed no significant variations with frequency over the range 46 Mc/sec to 53 Mc/sec for shear waves and 46 to 80 Mc/sec for longitudinal waves. It was presumed, however, that measurements at higher frequencies would have indicated some degree of dispersion; consequently, the free space velocities given in table 2 are approximately 0.02 % below the average of the corrected values.

The relations between the measured velocities and the elastic moduli corresponding to the quantity ρV^2 (ρ =density) are also given in table 2. Table 3 gives the best values of the moduli for $\rho = 6.505$ g/cc³) and their probable errors, based on a probable error of 0.15 % in each ρV^2 , due to errors in calculating V and to the uncertainties in orientation given in table 1. The possible errors in the density are not considered.

Cross Checks: Among the eight sets of measurements there are three relations, given by classical elasticity theory, for testing the internal consistency of the data. First of all there is the

TABLE 2
Summary of results computed from wave velocity data

Crystal	Type mode	Direction of particle motion	Wave velocity (10 ⁵ cm/sec)	Equation for ρV^2 (ρ = density)
A	longitudinal	$hk0$	4.6970	c_{11}
	shear	$00l$	2.2202	c_{44}
	shear	$h'k'0$	2.3356	$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$
B	quasi-longitudinal	hkl	4.6674	$1/2(c_{33}C^2 + c_{11}S^2 + c_{44} + \sqrt{g(c_{13})})^*$
	quasi-shear	$h'k'l$	2.6060	$1/2(c_{33}C^2 + c_{11}S^2 + c_{44} - \sqrt{g(c_{13})})$
	shear	$hk0$	2.2824	$c_{44}C^2 + \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})S^2$
C	longitudinal	$00l$	5.0350	c_{33}
	shear	$hk0$	2.2205	c_{44}

C = cosine of angle between propagation direction and $[001]$. S = sine of angle between propagation direction and $[001]$. $g(c_{13}) = [(c_{11}S^2 - c_{33}C^2 + c_{44}(C^2 - S^2))^2 + 4C^2S^2(c_{13} + c_{44})^2]$.

TABLE 3

Best values of elastic moduli for zirconium at 19.7° C,
for density = 6.505 g/cm³

$c_{11} = 1.435 \pm 0.002$
$c_{12} = 0.725 \pm 0.002$
$c_{13} = 0.654 \pm 0.002$
$c_{33} = 1.649 \pm 0.002$
$c_{44} = 0.3207 \pm 0.0003$

comparison of the two shear wave velocities each related directly to the modulus c_{44} . These values, given in table 3, agree within 0.014 %. Secondly, the velocity of the pure shear wave propagated in crystal B is related to c_{44} and $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, as shown in table 2. The calculated value of ρV^2 for this mode agrees with the observed value to within 0.03 %. Finally, the quasi-longitudinal and quasi-shear wave velocities, obtained from crystal B, permit a check on the measurements of c_{11} , c_{33} , c_{44} and the orientation of the crystal, as follows:

$$\rho V_{QL}^2 + \rho V_{QS}^2 = c_{33}C^2 + c_{11}S^2 + c_{44}$$

where C^2 and S^2 are cosine and sine of the angle between the [001] and the normal to the faces of crystal B. The calculated and observed values of this sum differ by 0.16 %. As a consequence, the value for c_{13} calculated from the ρV_{QL}^2 differs from that calculated from ρV_{QS}^2 by approximately 1 %. The value of c_{13} given in table 3 is the mean of the two computed values weighted on the basis of the differences in the probable errors of the measurements.

5. Discussion of Results

The elastic compliance moduli and other parameters computed from the stiffness moduli of table 3 are given in table 4. The maximum Young's modulus is in the [001] direction, and the minimum Young's modulus is in a direction about 52° from [001]. The linear compressibility 90° to [001] is about 14 % greater than that along [001].

The elastic properties of polycrystalline zirconium have been investigated by Reynolds⁹⁾ using a pulse echo technique at frequencies of

TABLE 4
Elastic parameters for alpha zirconium at 19.7° C

Compliances moduli (10 ⁻¹² cm ² /dyne)	Young's moduli (10 ¹² dynes/cm ²)	Compressibilities (10 ⁻¹² cm ² /dyne)
$s_{11} = 1.009$	$E_{100} = 0.991$	$\beta_{100} = 0.367$
$s_{33} = 0.798$	$E_{001} = 1.253$	$\beta_{001} = 0.315$
$s_{12} = -0.400$	$E_{\min} = 0.890$	$\beta_{vol} = 1.049$
$s_{13} = -0.242$	(at 52½° from [001])	
$s_{44} = 3.1182$		
$s_{66} = 2.8184$		

TABLE 5
Comparisons of calculated velocities in isotropic polycrystalline
zirconium with experimentally observed velocities

Parameter	Calculated	Pulse technique ⁹⁾ Reynolds	Resonance technique ¹⁰⁾ Schwope and Muehlenkamp	Static Meas. ¹¹⁾ Schwope and Stockett
E (10 ¹² dynes/cm ²)	0.971-0.953	0.957-0.884	0.958-0.884	0.979-0.937
K	0.954	0.911	—	
G (10 ¹² dynes/cm ²)	0.365-0.357	0.361-0.328		
σ	0.33	0.33 -0.35	0.32 -0.35	0.32-0.35
V_L (10 ⁵ cm/sec)	4.705-4.66	4.65 -4.62		
V_S	2.361-2.345	2.34 -2.25		

1–10 Mc/sec and by Schwoppe *et al.*^{10,11}) using standing wave and tensile test methods. It is interesting to compare these results with those calculated for the polycrystalline isotropic case using the single crystal moduli reported here and the equations developed by Voigt and by Reuss¹²). Table 5 lists the given Young's modulus (E), bulk modulus (K), rigidity modulus (G), Poisson's ratio (σ) and the longitudinal and shear wave velocities computed and observed for polycrystalline zirconium. The first values indicated under "calculated" (second column) are those from Voigt's assumptions and the second, those of the Reuss method. The third and fourth columns list the range of observed values. These dynamic measurements are in all cases lower than the calculated range, whereas the tensile test data (last column) give values for Young's modulus which correspond surprisingly well with the values of E calculated from the single crystal moduli.

Acknowledgements

Mr. H. J. McSkimin of Bell Telephone Laboratories was consulted often and contributed generously to the construction and

application of the apparatus. Dr. D. G. Westlake contributed to the crystal preparation and the hydrogen analyses. A. Sather and R. E. Black assisted in equipment and specimen preparation. This work was performed under the auspices of the Atomic Energy Commission.

References

- 1) J. H. Keeler, General Electric Research Laboratory Report SO-2512, (1953)
- 2) R. Vogel and W. Tonn, Z. anorg. und allgem. Chem. **202** (1931) 292
- 3) H. E. Swanson and R. K. Fuyat, N. B. S. Circular 539, **2** (1953) 11
- 4) H. J. McSkimin, IRE Trans. on Ultrasonic Eng. **25**, PGUE-5 (1957)
- 5) E. J. Rapperport, Acta. Met. **3** (1955) 208
- 6) E. A. Anderson, D. C. Jillson and S. R. Dunbar, Trans. AIME **197** (1953) 1191
- 7) J. F. Smith and J. A. Gjerrre, J. App. Phys. **31** (1960) 645
- 8) E. S. Fisher and H. J. McSkimin, J. Appl. Phys. **29** (1958) 1473
- 9) M. B. Reynolds, Trans. Am. Soc. Metals **45** (1953) 839
- 10) A. D. Schwoppe and G. T. Muehlenkamp, Battelle Memorial Institute, Report BMI-T-23 (1950)
- 11) A. D. Schwoppe and S. J. Stockett, Battelle Memorial Institute, Report BMI-T-32 (1950)
- 12) R. F. S. Hearmon, Advances in Phys. **5** (1956) 323

DAS SYSTEM $\text{ZrAl}_2\text{--UAl}_2$

GÜNTER PETZOW, SIEGFRIED STEEB und IRMGARD ELLINGHAUS

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Deutsche Bundesrepublik

Eingegangen am 9. Mai 1961

Der Aufbau des Zweistoffsystems $\text{ZrAl}_2\text{--UAl}_2$ wurde durch Gefügebeobachtungen, thermische Analysen und röntgenographische Untersuchungen festgelegt. Es ergibt sich ein einfaches eutektisches System, dessen eutektischer Punkt bei etwa 10 At % Uran und $1440 \pm 10^\circ \text{C}$ liegt. Während ZrAl_2 keine Löslichkeit für Uran zeigt, vermag UAl_2 bis zu 22,5 At % Zirkonium in fester Lösung aufzunehmen. Dabei erfährt das UAl_2 -Gitter eine nahezu lineare Kontraktion von 7,7475 kX auf 7,575 kX.

The form of the pseudo-binary system $\text{ZrAl}_2\text{--UAl}_2$ was established by means of micrography, thermal analysis and X-ray diffraction. A simple eutectic system was found, with an eutectic point at ≈ 10 at % U

and $1440 \pm 10^\circ \text{C}$. ZrAl_2 cannot take up any uranium into solid solution, but UAl_2 can dissolve up to 22.5 at % Zr. This contracts the unit cell of UAl_2 from 7.7475 kX to 7.575 kX.

La forme du diagramme pseudo-binaire $\text{ZrAl}_2\text{--UAl}_2$ a été établie par micrographie, analyse thermique et diffraction aux rayons X. Le diagramme est de type eutectique simple avec la composition eutectique à ≈ 10 At % U à la température de $1440 \pm 10^\circ \text{C}$. ZrAl_2 n'admet pas d'uranium en solution solide mais UAl_2 peut dissoudre jusqu'à 22,5 At % Zr. Ceci contracte la maille élémentaire de UAl_2 de 7,7475 kX à 7,575 kX.

1. Einleitung

Ergebnisse von Untersuchungen an Aluminium-Uran-Zirkonium-Legierungen mit einem Aluminiumgehalt zwischen etwa 60 und 70 At % sind nur dann in vollem Umfang zu verstehen, wenn zwischen den intermetallischen Phasen ZrAl_2 im System Aluminium-Zirkonium und UAl_2 im System Aluminium-Uran ein quasi-binärer Schnitt angenommen wird ¹⁾. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden mit Hilfe von Gefügebetrachtungen, einfachen thermischen Analysen und röntgenographischen Messungen 17 Legierungen, deren Zusammensetzungen auf der Verbindungsgeraden zwischen ZrAl_2 und UAl_2 liegen, näher untersucht.

2. Versuchsdurchführung

2.1. HERSTELLUNG DER LEGIERUNGEN

Als Ausgangsmaterialien dienten Reinstaluminium (99,99 %) sowie Uran und Zirkonium

von nuklearer Reinheit, deren Analysen in Tabelle 1 angegeben sind.

Aus diesen Metallen wurden die Legierungen im Lichtbogenofen unter Argon mit Wolframelektrode und wassergekühlter Kupferplatte erschmolzen. Durch mehrmaliges Umschmelzen konnte in den meisten Fällen eine gleichmässige Probenzusammensetzung erreicht werden. Durch Vorversuche wurde bei den zirkoniumreichen Legierungen ein Aluminium-Verlust bis zu 2 Gew % und ein Zirkoniumverlust bis zu 1 Gew % beim Erschmelzen festgestellt. Dieser zu erwartende Verlust wurde bei der Einwaage berücksichtigt. Bei den uranreichen Legierungen waren die Verluste beim Schmelzvorgang sehr viel geringer und praktisch bedeutungslos.

2.2. CHEMISCHE ANALYSE

Die Legierungszusammensetzung wurde durch chemische Analyse bestimmt und ist aus Bild 1 ersichtlich. Zu den nachfolgend beschriebenen

TABELLE 1
Analysen des verwendeten Urans und Zirkons

	Beimengungen in ppm																				
	Gd	B	Cd	Li	Co	Ag	Mn	N	V	Ni	Cu	Cr	Fe	Mo	Al	P	Si	C	Hf	Pb	Ti
Uran	0,05	0,1	0,1	0,1	5	1	15	50	10	35	5	20	75	20	50	50	50	150	—	—	—
Zirkonium	—	< 0,2	—	—	< 5	—	24	—	< 20	< 10	< 20	60	404	< 10	43	—	59	95	69	5	< 20

Untersuchungen wurden nur solche Legierungen herangezogen, deren Zusammensetzungen genau oder nahezu auf dem quasibinären Schnitt lagen. Zur Analyse wurde jeweils ein Teil der Probe in Salpetersäure, der einige Tropfen Flußsäure zugesetzt waren, gelöst. Zirkonium wurde mittels Chloroformextraktion des Zirkoniumkupferronats von Uran und Aluminium abgetrennt und als Zirkoniumphosphat gravimetrisch bestimmt. Die Trennung des Aluminiums von Uran erfolgte durch Oxychinolin-Fällung aus alkalischer Ammoniumkarbonatlösung. Das in der Lösung verbleibende Uran wurde nach dem Peroxyurant-Verfahren photometrisch bestimmt. Die photometrische Uranbestimmung ist allerdings mit einem relativen Fehler von $\pm 1\%$ behaftet und wird bei höheren Urangelhalten besser durch eine potentiometrische Titration ersetzt. Die Genauigkeit der Zirkonium- und Aluminiumbestimmungen liegt bei etwa $\pm 0,5\%$ relativ.

2.3. THERMISCHE ANALYSE

Von allen Legierungen wurden Temperatur-Zeit-Kurven mit einem Kompensographen aufgenommen. Hierzu wurden die im Lichtbogenofen erschmolzenen Legierungen zerkleinert und jeweils in einen Sinterkorundtiegel, der von einem Graphitrohr als Suszeptor umgeben war, gefüllt. Die thermische Analyse wurde dann in einem Vakuum-Induktionsofen unter Argon-Atmosphäre (1 Torr) †) durchgeführt. Das verwendete Pt/PtRh-Thermoelement vom Typ "EL-18" konnte bis zu Temperaturen von

1800° C eingesetzt werden. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug etwa 100° C/Min.

Während die Effekte der Primärerstarrung sowohl bei der Abkühlung als auch bei der Aufheizung deutlich hervortraten, waren sie für die sekundäre Kristallisation meistens nur sehr schwach ausgeprägt.

2.4. WÄRMEBEHANDLUNG

Zur Einstellung des Gleichgewichts wurden alle Proben wärmebehandelt. Die Glühzeiten variierten mit der Glühtemperatur und betrugen bei 800° C 14 Tage, bei 1050° C 8 Tage, bei 1200° C 24 Stunden und bei 1400° C 4 Stunden. Für die Glühbehandlung bei 800° C wurden die Proben in evakuierte Quarzrohre eingeschlossen. Dagegen wurden die Glühbehandlungen bei höheren Temperaturen in offenen Sinterkorundtiegeln unter einem Vakuum von ca. 10^{-5} Torr durchgeführt. Die Abschreckung erfolgte von 800° C in Wasser, von den höheren Temperaturen in Argon.

2.5. GEFÜGEBETRACHTUNG

Diese erfolgte sowohl an wärmebehandelten Proben als auch an solchen, die nach dem Erschmelzen im Lichtbogenofen keiner weiteren Behandlung unterworfen wurden. Die letztgenannten Legierungen werden nachfolgend als Gusslegierungen bezeichnet. Da alle Legierungen ausgesprochen spröde waren, musste bei der Herstellung der Schiffe äusserst sorgfältig vorgegangen werden, um stärkere Ausbrüche zu vermeiden. Zur mikroskopischen Untersuchung mit polarisiertem Licht wurden die Proben nach einem Nassschleifen auf Siliziumkarbid-

† 1 Torr = 1 mm Hg-Säule.

papieren feinsten Körnungen unter Seifenwasser auf Filz poliert. Während die optisch anisotrope ZrAl_2 -Phase beim Drehen im linearpolarisierten Licht typische Farbumschläge zeigte, blieb die UAl_2 -Phase bei dieser Betrachtung unbeeinflusst. Wenn somit zur Unterscheidung der beiden Phasen eine Ätzbehandlung unnötig war, erbrachte eine solche jedoch in einigen Fällen weitere Aufschlüsse. So konnten durch Anätzen mit alkoholischer Flußsäure (5–10 % HF), der einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt waren, die Korngrenzen der UAl_2 -Mischkristalle deutlich sichtbar gemacht werden. Nach Behandlung mit einem Dreisäuregemisch (5 cm³ HF, 7,5 cm³ HCl, 12,5 cm³ HNO₃, 475 cm³ H₂O) waren die in den Gusslegierungen vorhandenen Seigerungen innerhalb der UAl_2 -Körner gut zu erkennen. Hierdurch war eine Überprüfung der Gleichgewichtseinstellung leicht möglich.

2.6. RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG ²⁾

Die röntgenographischen Untersuchungen dienten vor allem der Festigung der durch Gefügebeobachtung und thermische Analyse gewonnenen Befunde. Für die Untersuchungen wurden Proben von Legierungen verwendet, deren Zusammensetzungen in Bild 1 durch den Buchstaben *R* gekennzeichnet sind. Von entspannten Pulvern dieser Proben wurden Aufnahmen nach dem Guinier-Verfahren mit monochromatischer Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung hergestellt. Die dabei erhaltenen Befunde wurden durch Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten an einigen Proben verfeinert. Die Präzisionsbestimmung erfolgte nach dem fokussierenden Rückstrahlverfahren mit Kupferstrahlung ($\text{Cu}K\alpha_1 = 1,5374$ kX, $\text{Cu}K\alpha_2 = 1,5412$ kX). Zur Bestimmung der Gitterkonstanten von UAl_2 wurden für jede Probe die aus den einzelnen Interferenzen ermittelten Gitterabstände als Funktion von $\cos^2 \vartheta$ aufgetragen. Durch die so erhaltene Schar von Messpunkten wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Gerade gelegt, deren Extrapolation auf $\vartheta = 90^\circ$ jeweils einen der in Bild 4 über der Konzentration aufgetragenen Gitterabstände ergab. Die Werte

für die Gitterkonstanten von ZrAl_2 wurden durch Auswertung der Rückstrahlaufnahmen unter Anwendung der Rechenmethode nach Archard ³⁾ erhalten.

2.7. DICHTEMESSUNGEN

Die Bestimmung der Dichte erfolgte mit Hilfe der Auftriebsmethode in Äthylenbromid.

3. Das Zustandsbild ZrAl_2 – UAl_2

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Bild 1 zusammengefasst. Wie ersichtlich, liegt ein einfaches eutektisches System vor, dessen Aufbau nachfolgend besprochen werden soll. ZrAl_2 ist eine Laves-Phase mit hexagonaler Struktur vom Typ C 14 (MgZn_2) ⁴⁾. Die aus der Literatur bekannten Gitterabmessungen von $a = 5,271$ kX; $c = 8,73$ kX; $c/a = 1,656$ ⁴⁾ konnten durch eigene Messungen ($a = 5,2703$ kX; $c = 8,7285$ kX; $c/a = 1,656$) in vollem Umfang bestätigt werden.

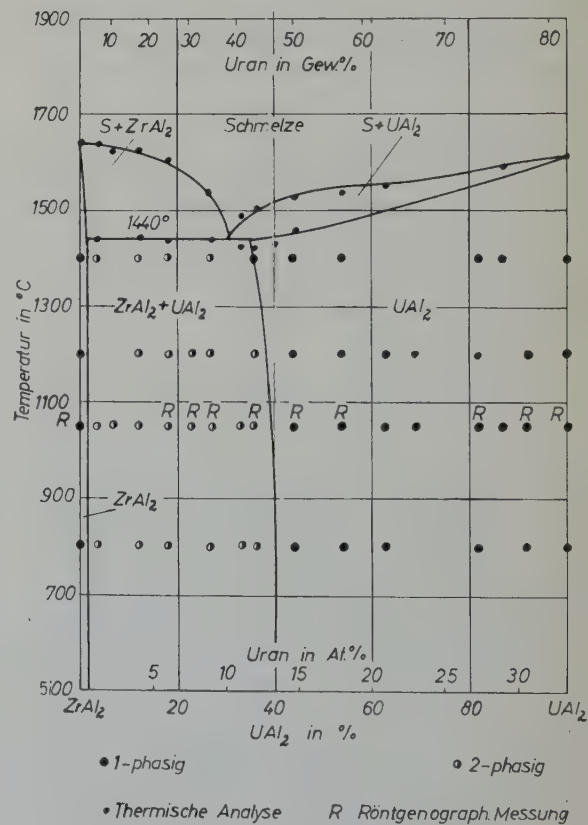


Bild 1. Zustandsbild ZrAl_2 – UAl_2 .

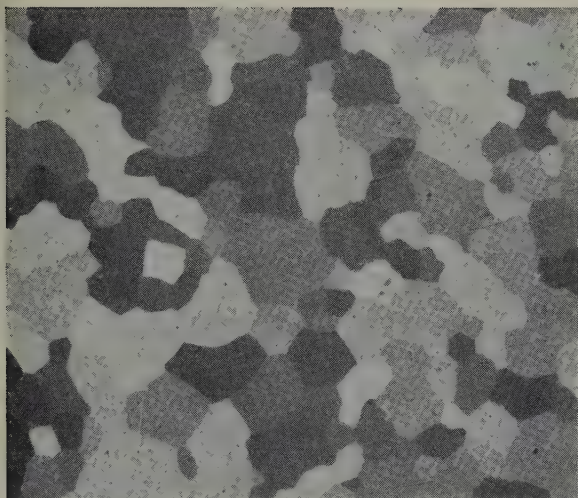


Bild 2. ZrAl_2 . 8 Tage/1050° C/Argon. Polarisiertes Licht. $\times 375$

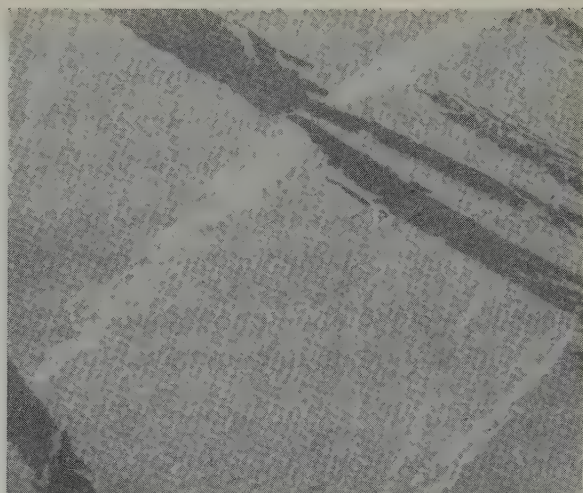


Bild 3. 6 At % U. 24 Std./1200° C/Argon. Polarisiertes Licht. ZrAl_2 -Spiesse (hell und dunkel). Graue Grundmasse aus UAl_2 . $\times 160$

Wie im binären System Aluminium-Zirkonium⁵⁾ zeigt ZrAl_2 auch im ternären System mit Uran keine merkliche Löslichkeit. Das geht vor allem aus den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen hervor. Diese zeigen eindeutig, dass die Gitterabmessungen von ZrAl_2 durch Uran-Zusätze keine Veränderung erfahren. Das Zweiphasenfeld, in dem die ZrAl_2 -Kristalle mit der UAl_2 -Phase im Gleichgewicht stehen, erstreckt sich also auf der zirkoniumreichen Seite praktisch bis an die reine ZrAl_2 -Komponente. In Bild 1 ist jedoch zur Verdeutlichung eine geringe, angenommene Löslichkeit von ZrAl_2 für Uran eingezeichnet worden. Während die reinen ZrAl_2 -Kristalle stets als regelmässig ausgebildete Körner erstarren (Bild 2), treten sie in Gegenwart von UAl_2 in nadeliger Form auf. So zeigt Bild 3 als Beispiel für eine wärmebehandelte Probe mit 6 At % U die typischen ZrAl_2 -Nadeln (hell und dunkel) in einer grauen Grundmasse, die aus UAl_2 -Mischkristallen besteht. Durch Bild 3 wird somit gleichzeitig der mikroskopische Beleg für das Zustandsfeld $\text{ZrAl}_2 + \text{UAl}_2$ erbracht.

Zur uranreichen Seite des Systems hin grenzt das genannte Zweiphasenfeld an das ausge dehnte Einphasenfeld der UAl_2 -Mischkristalle.

UAl_2 ist eine Laves-Phase mit kubischer Struktur vom Typ C 15 (MgCu_2)^{6,7)}. Eigene Bestimmungen der Gitterkonstanten ergaben für das reine UAl_2 einen Wert von 7,7475 kX. Dieser stimmt mit dem von Gordon und Kaufmann angegebenen (7,72 kX)⁶⁾ besser überein als mit demjenigen, der von Rundle und Wilson mitgeteilt wurde (7,795 kX)⁷⁾. Wie aus Bild 1 hervorgeht, vermag UAl_2 beträchtliche Anteile

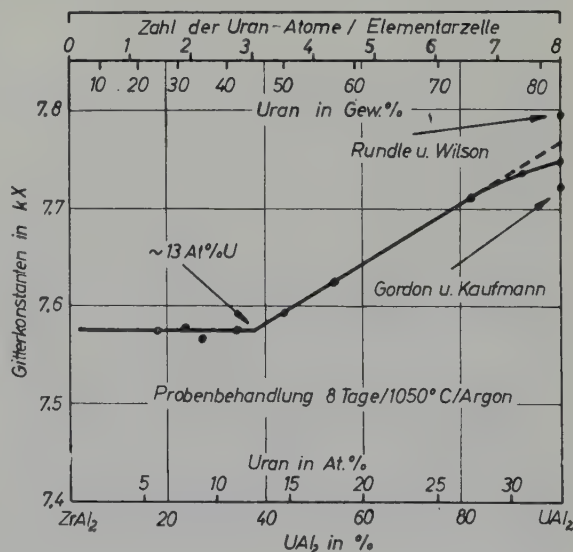


Bild 4. Änderungen der Gitterkonstanten von UAl_2 im System $\text{ZrAl}_2\text{-UAl}_2$

von Zirkonium in fester Lösung aufzunehmen. Obgleich der Atomdurchmesser von Zirkonium grösser ist als derjenige von Uran, bewirken die Zirkoniumzusätze eine Kontraktion des UAl_2 -Gitters. In Bild 4 sind die an wärmebehandelten Proben gemessenen Werte der Gitterkonstanten der UAl_2 -Mischkristalle in Abhängigkeit vom Urangehalt aufgetragen. Danach verkleinern sich die Gitterabmessungen der UAl_2 -Mischkristalle nahezu linear um 2,2 % bis auf 7,575 kX bei etwa 13 At % U. Röntgenaufnahmen von Proben mit einem Urangehalt unter 13 At % zeigen, dass die entsprechenden Linienabstände erhalten bleiben und neue Linien, die der ZrAl_2 -Phase zuzuordnen sind, auftreten. Der Knick im Verlauf der Gitterkonstanten bei etwa 13 At % U (Bild 4) stellt somit die Phasengrenze zwischen dem Zweiphasenfeld $\text{ZrAl}_2 + \text{UAl}_2$ und dem Feld der homogenen UAl_2 -Mischkristalle bei 1050° C dar. Die Verkleinerung des UAl_2 -Gitters weicht bei Urangehalten über etwa 30 At % U vom linearen Verlauf ab. Die lineare Verlängerung des abfallenden Kurvenastes in Bild 4 auf die UAl_2 -Komponente ergibt eine Gitterkonstante von 7,765 kX für UAl_2 .

Durch Dichtemessungen wurde im Zusammenhang mit den gemessenen Gitterabständen die Zahl der Atome in der Elementarzelle ermittelt.

Es zeigte sich, dass die Zahl der Aluminium-Atome, die auf den Eckpunkten von vier Tetraedern in der Elementarzelle des UAl_2 angeordnet sind⁸⁾, durch Einlagerung von Zirkonium unverändert bleibt. Dagegen werden die ursprünglich in der Elementarzelle von UAl_2 vorhandenen acht Uran-Atome, die nach Art des Diamant-Typs angeordnet sind, durch Zirkonium ersetzt. Aus Bild 4 ist zu entnehmen, dass bis zu etwa 5 Uran-Atome in der UAl_2 -Zelle durch Zirkonium ersetzt werden können.

Aus den Befunden der Gefügebeobachtungen ist auf eine geringe Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Zirkonium in UAl_2 zu schliessen. Bei 1440° C lösen sich etwa 21,7 At % Zr, bei 1050° C etwa 20,3 At % Zr und bei 800° C etwa 20 At % Zr in UAl_2 (Bild 1).

Der mikroskopische Beleg für das Feld der homogenen UAl_2 -Mischkristalle sei durch Bild 5 erbracht, welches das bei 1200° C wärmebehandelte Gefüge einer Legierung mit 14,6 At % U darstellt. Die ungleichmässigen, stark umrandeten Körner zeigen stellenweise leichte Sprödrisse. Im Gusszustand weist die UAl_2 -Phase z.T. recht erhebliche Seigerungen auf. Diese sind besonders gut in Bild 6, dem Gussgefüge einer Probe mit 18 At % U zu erkennen. Die scharf umrandeten UAl_2 -Körner zeigen im Innern dendritisch erstarrte UAl_2 -Kristalle in

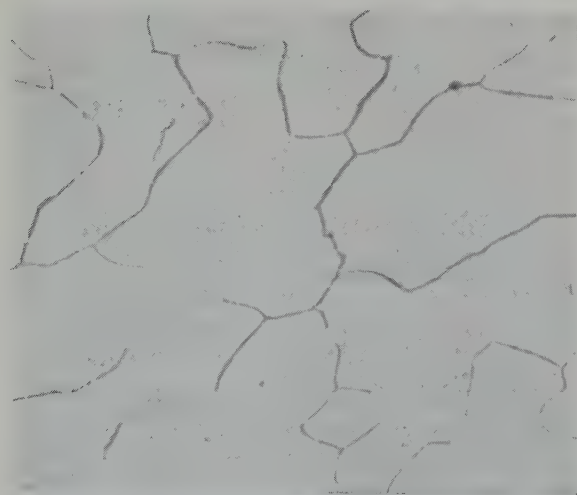


Bild 5. 14,6 At % U. 24 Std./1200° C/Argon. Hellfeld. Homogene UAl_2 -Körner. $\times 600$

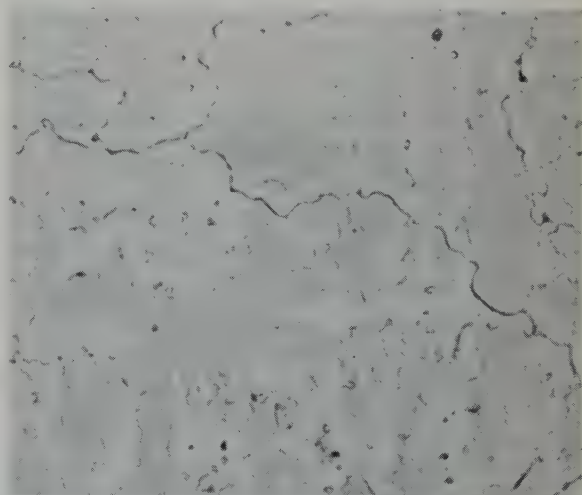


Bild 6. 18 At % U. Guss. Hellfeld, Geseigerte UAl_2 -Körner. $\times 450$

einer Grundmasse aus UAl_2 anderer Zusammensetzung. Die Röntgenaufnahmen von solchen Proben ergaben breite verwaschene UAl_2 -Linien, die erst nach einer Glühbehandlung der Probe scharf wurden. Ebenso ist der erfolgte Konzentrationsausgleich auch im Gefüge gut zu erkennen (z.B. Bild 5).

Die Schmelzpunkte von ZrAl_2 und UAl_2 werden durch die jeweiligen ternären Zusätze erniedrigt. Die entsprechenden Liquiduslinien schneiden sich im eutektischen Punkt bei 10 At % U und 1440°C . Die durch Aufnahme von Temperatur-Zeit-Kurven ermittelten thermischen Effekte sind in Bild 1 eingetragen. Dabei ist für die UAl_2 -Komponente der Schmelzpunkt bei 1620°C festgelegt. Dies ist der Mittelwert aus vier Schmelzpunktsbestimmungen, die zwischen 1600°C und 1640°C streuten, jedoch immer oberhalb von einem früher genannten Wert von 1590°C ⁹⁾ lagen. Dagegen stimmt der bei 1645°C angegebene Schmelzpunkt für ZrAl_2 ⁵⁾ mit den eigenen Ergebnissen der thermischen Analyse überein.

Bei Konzentrationen zwischen dem Eutektikum und UAl_2 waren neben den UAl_2 -Primärkristallen gelegentlich Anzeichen von eutektisch erstarrter Restschmelze im Gefüge zu erkennen. Häufiger jedoch waren die primären UAl_2 -Körner von ZrAl_2 -Säumen umgeben. Im Bereich des Eutektikums selbst und bei Konzentrationen

zwischen Eutektikum und ZrAl_2 waren jedoch niemals eutektische Gefügeanteile zu bemerken. Es liegt somit eine weitgehende Entartung des eutektischen Gefüges vor. Ähnliche Fälle wurden in den Systemen $\text{TiO}_2\text{--TiS}_2$ ¹⁰⁾ und $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3$ ¹¹⁾ beobachtet. Auch in diesen Systemen ist dort kein eutektisches Gefüge zu beobachten, wo es am ehesten zu erwarten wäre.

Für die Ausführung der chemischen Untersuchungen möchten wir Herrn Dr. E. Preisler, für die sorgfältige Herstellung der Legierungen Herrn H. Schröder unseren besten Dank sagen.

Literatur

- ¹⁾ S. Banerjee, Diplomarbeit TH Stuttgart (1960)
- ²⁾ S. Steeb und G. Petzow, *Naturwiss.* **48** (1961) 450
- ³⁾ G. D. Archard, *Acta Cryst.* **6** (1953) 813
- ⁴⁾ C. G. Wilson, *Acta Cryst.* **12** (1959) 660
- ⁵⁾ D. J. McPherson und M. Hansen, *Trans. Amer. Soc. Metals* **46** (1954) 354
- ⁶⁾ G. Gordon und A. R. Kaufmann, *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs.* **188** (1950) 182
- ⁷⁾ R. E. Rundle und A. S. Wilson, *Acta Cryst.* **2** (1949) 148
- ⁸⁾ R. L. Berry und G. V. Raynor, *Acta Cryst.* **6** (1953) 178
- ⁹⁾ M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys* (New York, McGraw-Hill, 1958)
- ¹⁰⁾ J. Kleffner, *Metall und Erz* **31** (1934) 311
- ¹¹⁾ W. Köster und F. Braumann, *Z. Metallkde.* **42** (1951) 269

PHASE DIAGRAMS OF URANIUM MONOCARBIDE-TRANSITION METAL SYSTEMS

J. BARTA, G. BRIGGS and J. WHITE

Department of Refractories Technology, University of Sheffield, Sheffield, UK

Received 20 April 1961

Phase diagrams have been determined for the UC-Cr, UC-Fe, UC-Ni, UC-UF₆ systems. No evidence of solid solubility was found in the UC-Cr, UC-Fe and the UC-UF₆ systems and these are of the simple binary eutectic type. The UC-Ni system is more complicated and the results obtained indicate the existence of both binary and ternary eutectics.

Les diagrammes de phase des systèmes UC-Cr, UC-Fe, UC-Ni et UC-UF₆ ont été déterminés. Les diagrammes d'état des systèmes UC-Cr, UC-Fe et UC-UF₆ ne présentent aucune solubilité dans l'état solide et

sont du type à simple eutectique binaire. Le système UC-Ni est plus compliqué et les résultats obtenus indiquent l'existence à la fois d'eutectiques binaires et d'eutectique ternaire.

Es wurden für die Systeme UC-Cr, UC-Fe, UC-Ni und UC-UF₆ Phasendiagramme bestimmt. Es wurde kein Anhaltspunkt für eine feste Löslichkeit in den Systemen UC-Cr, UC-Fe und UC-UF₆ gefunden. Sie entsprechen dem einfachen binären eutektischen Typ. Das UC-Ni-System ist komplizierter. Die Ergebnisse zeigen das Vorhandensein sowohl von binären als auch eines ternären Eutektikums.

1. Introduction

Uranium monocarbide is currently receiving a good deal of attention as a reactor fuel, particularly for fast reactor applications, since it has the advantage over the dioxide UO₂ of possessing a high thermal conductivity and is, therefore, capable of being used at higher ratings with lower centre temperatures. Little basic data, however, are available on UC and particularly on its interactions with metals such as the transition metals. The present investigation was, therefore, undertaken to obtain phase equilibrium data in these systems and in this paper a preliminary account is given of the main findings.

2. Experimental

Powdered mixtures of UC and the metal, or of uranium, carbon and the metal, were cold-pressed to form pellets and heated in thoriated crucibles in an atmosphere of purified argon, until equilibrium had been reached, at temperatures between 1000° C and 2000° C. The

fired specimens were then rapidly cooled and examined metallographically and by X-rays for phase identification. Solidus and liquidus temperatures were also determined for selected compositions by metallographic examination of pellets which had been fired at various temperatures. Crystals that had been formed by freezing from the liquid phase could usually be distinguished quite readily from undissolved particles of the original mixture, provided that the phases present in the latter were compatible in the phase rule sense so that no reaction in the solid state occurred. Both the temperature of initial melt formation and the temperature of complete melting could thus be established within reasonable limits.

3. The System UC-Cr

In all the compositions investigated only two phases, uranium monocarbide and chromium metal, were detected. No evidence of solid solubility was observed and the phase diagram is apparently of the simple binary eutectic type

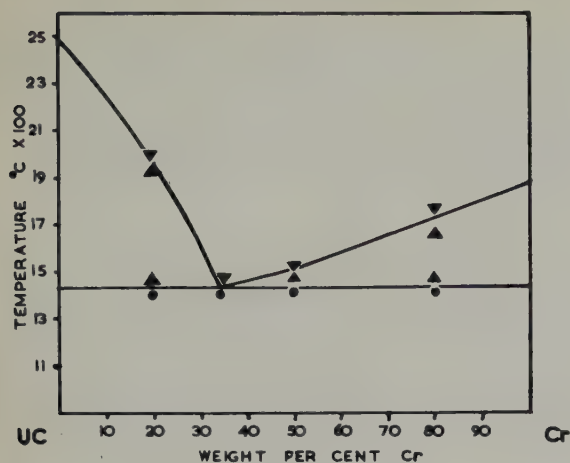


Fig. 1.

Thermal equilibrium diagram of system UC-Cr.

● All solid. ▲ Solid + liquid. ▼ All liquid.

shown in fig. 1, in which only the datum points used in establishing the solidus and liquidus temperatures are shown. These established the eutectic melting point as $1435^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. The eutectic composition was established as 34 ± 0.5 wt % Cr by metallographic examination of a series of mixtures which had been at fired 1600°C . The melting point of UC was assumed to be $2500^{\circ}\text{C} \pm 100^{\circ}\text{C}$, following recent determinations by Brownlee¹), Nowotny *et al.*²) and Wilson³). That of chromium was taken as $1880 \pm 20^{\circ}\text{C}$ ⁴).

4. The System UC-Fe

Only two phases, uranium monocarbide and α -iron, were detected, no evidence of solid solubility being observed. Fig. 2 shows the phase diagram with the datum points used in establishing solidus and liquidus temperatures. The eutectic melting point was determined as $1170^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ and its composition as 51.5 ± 0.5 wt % Fe.

5. The System UC-UFe₂

The only phases detected were uranium monocarbide and UFe₂ and there was again no evidence of solid solubility. The phase diagram with the datum points used to determine liquidus and solidus temperatures are shown in

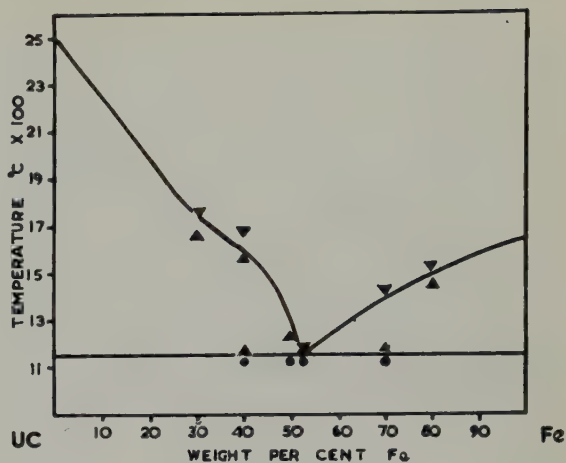


Fig. 2.

Thermal equilibrium diagram of system UC-Fe.

● All solid. ▲ Solid + liquid. ▼ All liquid.

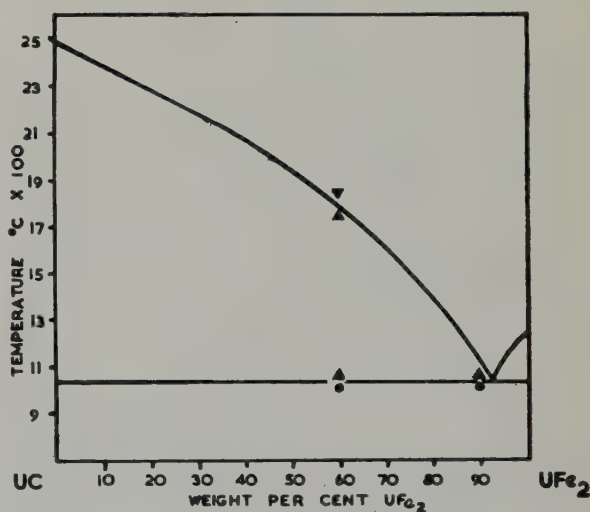


Fig. 3.

Thermal equilibrium diagram of system UC-UFe₂

● All solid. ▲ Solid + liquid. ▼ All liquid.

fig. 3. A eutectic melting at $1040^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ occurs at 92 ± 1 wt % UFe₂. The melting point of UFe₂ was taken as 1235°C after Gordon and Kaufman⁵).

6. The System UC-Ni

In the mixtures containing 10, 20 and 30 wt % Ni, the phases, UC, UNi₅ and UC₂ were detected; in those containing 40 and 50 wt % Ni, the phases UNi₅, UC₂ and graphite were detected

and in those containing 60, 70, 80 and 90 wt % Ni the phases UNi_5 , graphite and metallic Ni were detected. U_2C_3 was not observed in any of the mixtures and there was no evidence of solid solubility. These results show that UC and Ni are not compatible phases and establish the solid phase distribution in the ternary system U–Ni–C shown in fig. 4 in which tie lines joining UNi_5 with UC, UC_2 and graphite occur. The primary phases observed in the mixtures investigated are also indicated and are consistent with the existence of binary and ternary eutectics located approximately as shown by the broken lines. Visual observation of the melting behaviour of the pellets in the UNi_5 –Ni–C field suggest that the ternary

eutectic in this field melts at approximately 1100°C . These findings are in disagreement with the conclusions of Rough and Chubb⁶⁾ who state, on the basis of inconclusive evidence, that UC–Ni is a pseudo-binary join in the ternary system.

7. The Systems UC–Cu and UC–Co

Exploratory investigations of these systems have also been carried out. These suggest that UC and Cu are compatible phases and form a binary eutectic probably containing over 95 wt % Cu. UC and Co on the other hand apparently do not form a binary join in the ternary system U–Co–C.

Acknowledgement

The work described is part of a research programme which is being carried out under a contract with the Atomic Energy Research Establishment, Harwell and is published with the permission of the Director. The authors wish to acknowledge both the financial support provided under the contract and the co-operation of the Metallurgy Division, AERE, Harwell, who supplied some of the materials required.

References

- 1) L. D. Brownlee, *J. Inst. Metals* **87** (1958) 58
- 2) H. Nowotny, R. Kieffer, R. Benesovsky and E. Laube, *Monatsch. Chem.* **89** (1958)
- 3) W. B. Wilson, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43** (1960) 77
- 4) H. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., (McGraw–Hill, New York, 1958)
- 5) P. Gordon and A. Kaufman, *J. of Metals* **2** (1950) 182
- 6) F. A. Rough and W. Chubb, Battelle Memorial Institute (USA) Report, BMI–1441 (1960)

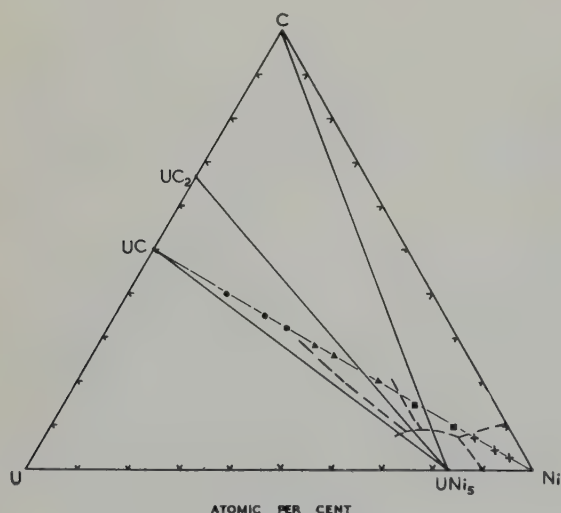


Fig. 4.

Solid phase distribution in ternary system U–Ni–C.

- Primary phase UC.
- ▲ Primary phase UC_2 .
- Primary phase Graphite.
- + Primary phase Ni.

CONSERVATION DE GERMES DE PHASE α EN PHASE β DANS L'URANIUM FAIBLEMENT ALLIÉ

Mlle. J. BEAUDIER, MM. G. DONZE et G. CABANE

*Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Département de Métallurgie, Service de Métallurgie Chimique,
Gif-sur-Yvette (S et O), France*

Reçu le 19 avril 1961

Nous avons étudié l'influence de faibles additions de Cr, Mn, Mo sur la conservation des germes de phase α en phase β de l'uranium. L'étude cinétique de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ permet de conclure que les germes conservés ont une taille et une énergie plus grandes que celles des germes de germination spontanée. Ce phénomène ne prouve pas que la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ de l'uranium soit martensitique. L'effet de mémoire observé est de nature tout à fait différente.

The effect of small additions of Cr, Mn or Mo on the retention of nuclei of the α -phase in β -uranium has been investigated. The kinetics of $\beta \rightarrow \alpha$ transformation show that the size and energy of the retained nuclei are greater than those of the nuclei

of spontaneous nucleation. It cannot be concluded from this observation that the $\alpha \rightleftharpoons \beta$ transformation of uranium is of martensitic nature. The observed memory effect has a completely different character.

Der Einfluss kleinerer Beifügungen von Cr-Mn-Mo auf den Rest von α -Uran in β -Uran wurde untersucht. Die Kinetik der $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung zeigt, dass die Grösse und Energie der verbleibenden Kristalle grösser ist, als die von Kristallen, die durch spontane Umwandlung entstanden sind.

Es kann aus dieser Beobachtung nicht geschlossen werden, dass die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Transformation von Uran martensitischer Natur ist; der genannte Effekt hat einen vollständig unterschiedlichen Charakter.

1. Introduction

Nous avons étudié le phénomène de conservation de germes d'uranium α en phase β dans le cas d'alliages d'uranium à faible teneur. Ce phénomène avait été mis en évidence¹⁻⁴) au moyen de cristaux uniques de fer α et d'uranium α régénérés dans leur orientation initiale après passage dans la phase de haute température. L'étude cinétique de la transformation au refroidissement avait montré que l'énergie des germes conservés était supérieure à celle des germes de germination spontanée. En effet, grâce à l'action des germes conservés, la température de transformation au refroidissement est plus proche de la température d'équilibre que lors de la germination spontanée. La présence d'impuretés, comme le carbone, accentue le phénomène de régénération.

2. Méthodes expérimentales

Nous avons étudié de l'uranium pur et les alliages suivants: U-Cr, U-Mn, U-Mo; ils contiennent tous 0,6 atome pour cent d'élément allié et ont été élaborés à partir d'uranium électrolytique comprimé et fondu au four à arc en électrode consommable. Le tableau 1 donne l'analyse en ppm de l'uranium utilisé.

TABLEAU 1
Analyse de l'uranium (ppm)

C	O	N	H	Al	Cu	Fe
90	120	30	< 10	15	10	10

Nous avons étudié la cinétique des transformations $\beta \rightarrow \alpha$ à l'aide d'un dilatomètre sous vide.

3. Résultats expérimentaux

Nous avons étudié la cinétique des transformations $\beta \rightarrow \alpha$, d'une part en isotherme pour obtenir des renseignements sur la stabilité des germes dans le temps, d'autre part avec une vitesse de refroidissement de 5°C/h pour connaître l'énergie des germes conservés.

3.1. INFLUENCE DE LA DURÉE DE MAINTIEN ET DU DEGRÉ DE SURCHAUFFE SUR LA STABILITÉ DES GERMES

Une étude cinétique de la transformation isotherme $\beta \rightarrow \alpha$ a été faite pour l'U-Cr à une température supérieure de quelques degrés à la température de transformation par germination spontanée de façon que seuls agissent les germes conservés.

Deux facteurs, le degré de surchauffe (différence entre la température atteinte en phase β et la température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$) et la durée de maintien en phase β , ont la même influence. Leur accroissement entraîne :

- Une augmentation du temps d'incubation qui précède la transformation (fig. 1).
- Une diminution de la vitesse de transformation (fig. 2).

Nous verrons plus loin l'interprétation de ces résultats.

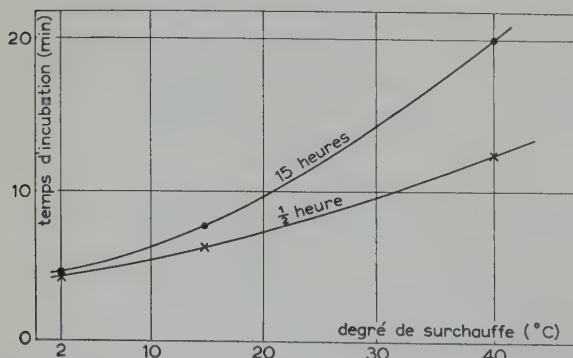


Fig. 1. Influence du degré de surchauffe sur le temps d'incubation de la transformation de l'alliage à 0,6 at % Cr.

3.2. ÉNERGIE DES GERMES CONSERVÉS

Nous avons mesuré la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ avec une vitesse de refroidissement de 5°C/heure .

L'énergie des germes conservés se manifeste par le déplacement de la température de transformation au refroidissement : plus l'énergie des germes est grande, plus la température de transformation est voisine de la température d'équilibre. Nous avons déjà vu que l'énergie des germes conservés est d'autant plus grande que le degré de surchauffe en phase β est plus faible¹⁻⁴).

Les résultats obtenus pour les différents alliages sont consignés au tableau 2.

T_c désigne la température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$,

T_s la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ dans le cas de la germination spontanée,

T_g la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ avec des germes conservés après une surchauffe de 2°C en phase β ,

H_s l'hystérésis de la transformation par germination spontanée et

H_g l'hystérésis sous l'influence des germes conservés.

4. Interprétation des résultats

4.1. INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE SUR LES GERMES CONSERVÉS

La variation d'énergie libre ΔG nécessaire pour former un germe sphérique de rayon r de

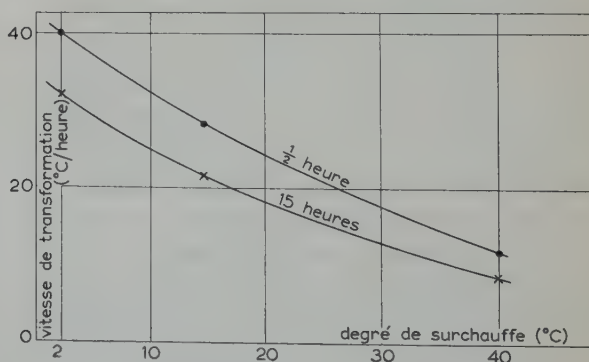


Fig. 2. Influence du degré de surchauffe sur la vitesse de la transformation de l'alliage à 0,6 at % Cr.

TABLEAU 2

Température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$, vitesse de refroidissement 5°C/heure

Métal pur	T , ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)	H_s ($^\circ\text{C}$)	H_g ($^\circ\text{C}$)
U pur	671,5	651	660,5	20,5	11
U-Cr	656	617	626	39	30
U-Mn	660	632	638	28	22
U-Mo	661	621	623	40	38

la nouvelle phase est la somme de trois facteurs : la variation d'énergie libre due à la transformation, l'énergie de surface nécessaire à la création de l'interface et le travail de déformation plastique dû à la variation de volume au cours de la transformation :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta H \frac{T_E - T}{T_E} + 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 P$$

où ΔH est la chaleur latente de transformation,

T_E la température d'équilibre,

T la température de transformation,

P la pression hydrostatique créée par la variation de volume,

σ l'énergie par unité de surface de l'interface.

Le rayon critique r^* du germe sera tel que :

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} =$$

$$-4\pi r^{*2} \Delta H \frac{T_E - T}{T_E} + 8\pi r^* \sigma + 4\pi r^{*2} P = 0$$

$$\text{d'où } r^* = \frac{2\sigma T_E}{\Delta H(T_E - T) - P T_E}.$$

$$\text{Posons } \begin{cases} \theta = T_E - T - P T_E / \Delta H \\ C = 2\sigma T_E / \Delta H \end{cases}$$

il vient $r^* = C/\theta$ (fig. 3) et

$$\Delta G^* = \frac{2}{3}\pi \frac{C^3}{\theta^2} \frac{\Delta H}{T_E}.$$

Dans un alliage particulier, on peut donc calculer la valeur relative des rayons r_g et r_s et des énergies ΔG_g et ΔG_s des germes conservés

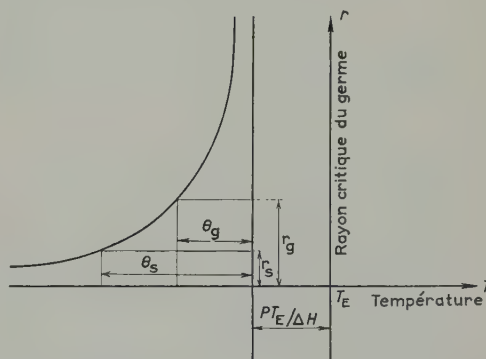


Fig. 3. Variations du rayon critique en fonction de la température.

et des germes de germination spontanée.

$$\frac{r_g}{r_s} = \frac{\theta_s}{\theta_g} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta G_g}{\Delta G_s} = \frac{\theta_s^2}{\theta_g^2}.$$

En fait, nos expériences ne nous donnent pas θ_g et θ_s , car il faudrait connaître T_E et $P T_E / \Delta H$, mais nous savons que

$$\frac{\theta_s}{\theta_g} > \frac{H_s}{H_g}$$

nous pouvons donc avoir les limites inférieures des rapports

$$\frac{r_g}{r_s} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta G_g}{\Delta G_s}$$

qui sont donnés au tableau 3.

TABLEAU 3

	Limite inférieure de r_g/r_s	Limite inférieure de $\Delta G_g/\Delta G_s$
U pur	1,9	3,5
U-Cr	1,3	1,7
U-Mn	1,27	1,6
U-Mo	1,05	1,1

4.2. HYPOTHÈSE SUR LA NATURE DES GERMES

Par des études sur la géométrie généralisée des dislocations, Kröner⁵⁾ a montré qu'il est possible de créer, par des dislocations, des germes d'orientation et de structure quelconques dans tout réseau matriciel. L'interface germe-matrice serrait donc formé par un réseau de dislocations.

Dehlinger⁶⁾ a calculé l'énergie libre d'un germe dérivé de ce réseau de dislocations. La figure 4 montre qu'il existe un état métastable pour ce germe, qui peut donc se conserver dans une phase stable.

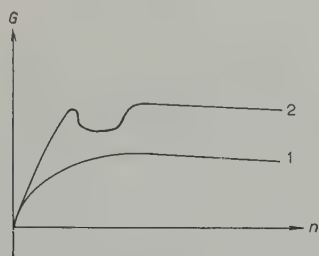


Fig. 4. Énergie libre G d'un réseau doté d'un germe de n atomes dans une phase stable: 1. Théorie classique; 2. Théorie du germe dérivé d'un réseau de dislocations.

L'influence des impuretés sur la conservation des germes confirme cette hypothèse. Les impuretés diffusent vers les dislocations du germe qu'elles "bloquent" ce qui augmente la stabilité du germe. Nous avons vu que la durée de maintien en phase β augmente le temps d'incubation qui précède la transformation. Après un maintien plus long, les impuretés ont eu le temps de diffuser et les dislocations sont mieux "bloquées" ce qui retarde le démarrage de la transformation au refroidissement.

Nous pouvons remarquer que, comme les dislocations, les germes conservés sont instables du point de vue thermodynamique. Leur stabilité est justifiée, comme pour les dislocations, par des considérations géométriques.

5. Conclusion

De nombreux auteurs ont observé un effet de mémoire dans la transformation $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium^{7,8,9)} qu'ils ont présenté comme preuve de la nature martensitique de la transformation. L'effet de mémoire n'est qu'un des aspects du phénomène, *l'aspect le plus important est la modification considérable de la température de transformation*. On ne peut expliquer cet effet que par la présence de germes dont l'énergie est plus grande que celle des germes de germination spontanée. Mis à part cet effet de mémoire, les transformations lentes $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium présentent tous les caractères d'une transformation par germination et croissance (forme des grains équiaxes, cinétique de la transformation, préparation de cristaux uniques par changement de phase à partir d'un agrégat polycristallin, ce qui exclut toute relation d'orientation étroite^{10,11)}). Nous pensons donc que l'effet de mémoire n'est pas dû à une transformation martensitique, mais à la conservation de germes.

Bibliographie

- 1) G. Donzé et R. Faivre, C.R. Acad. Sci. France, **245** (1957) 2277
- 2) G. Donzé et R. Faivre, C.R. Acad. Sci. France, **246** (1958) 3619
- 3) G. Donzé et R. Faivre, Mém. Sci. Rev. Métal. **1** (1960) 16
- 4) J. Beaudier, G. Cabane, P. Mouturat, Rev. Mét. (à paraître)
- 5) F. Kröner, Kontinuumstheorie der Eigenspannungen und Versetzungen (Springer Verlag, Berlin 1958)
- 6) U. Dehlinger, Z. Metallkde, **51** (1960) 353
- 7) H. Klepfer et P. Chiotti, Iowa State College (USA) Report ISC 893, (1957)
- 8) W. R. McDonell, Nuclear Engineering and Science Congress (USA) (1958) preprint 172
- 9) B. R. Butcher et D. Baverstock, J. Mat. Nucl. **3** (1961) 30
- 10) R. W. Cahn, Acta Mét. **1** (1953) 176
- 11) P. Lehr, Thèse, Paris (Juin 1957)

LETTERS TO THE EDITORS — LETTRES AUX REDACTEURS

ELECTRON MICROSCOPE OBSERVATIONS OF FAST NEUTRON DAMAGE
IN GOLD FILMS †

A. GRENALL ††

Atomics International, A Division of North American Aviation, Inc., Canoga Park, California, USA

Received 27 March 1961

Electron microscopy has been employed by several workers in the investigation of neutron irradiation effects in metals. Silcox and Hirsch¹⁾ have performed a detailed investigation in copper; Noggle²⁾ has made a similar study in gold. Whereas black spots have been observed in both of these post-irradiation studies, significant differences were found between copper and gold. First, the size of spots in gold appeared to remain constant with increasing amounts of irradiation; in copper, the size of spots increased with integrated flux, ϕ . Secondly, the concentration of spots, N , in gold appeared to increase in direct proportion to ϕ ; in copper, N increased less rapidly with ϕ .

In neither of the above cases was a satisfactory correlation observed between N and the number of primary collision events. The constancy of spot size and proportionality of N and ϕ observed by Noggle is difficult to reconcile with the poor correlation between N and the number of primary collisions. The present investigation in gold appears to largely remove this discrepancy since a reasonable correlation was found.

A full account of the experimental details has been given elsewhere³⁾; only a brief description will be given here. A discontinuous gold film was vacuum deposited on a carbon substrate previously laid down on a collodion film on standard specimen screens. The gold particles were approximately 200–300 Å in thickness.

The collodion was dissolved away in acetone prior to the original microscopic observations. A technique was developed so that the same region of the sample could be examined before and after each irradiation. Since the concentration of irradiation-produced spots was not constant, several hundred pictures were taken; twenty representative fields of view were ultimately used for detailed examination. A Norelco EM-100B microscope, capable of resolution in the range between 20 and 30 Å, was used.

The Materials Test Reactor (MTR), rabbit hole VH-4, with a fast neutron flux, peaked at approximately 1 MeV, of 9.7×10^{11} neutrons per cm² per sec, was selected for the irradiations. The samples, after first being photographed, were packaged in aluminium foil, with spacers of foil between each specimen screen, encapsulated under helium in a welded aluminium capsule, and sent to MTR for a 4.5 minute and 4.5 day exposure in separate, sequential irradiations (2.6×10^{14} and 4.2×10^{17} fast neutrons/cm², respectively). Ambient temperature in both irradiations was below 100° C. After each irradiation, the samples were allowed to dissipate their radioactivity to a safe working level and then each field was photographed for comparison with the unirradiated state.

Study of the “before” and “after” photographs showed that the outstanding difference was the appearance on the pictures of the 4.5 day irradiation samples of black spots

† This work was supported by the U.S. Atomic Energy Commission.

†† Now at Space Technology Laboratories, Inc., El Segundo, California.

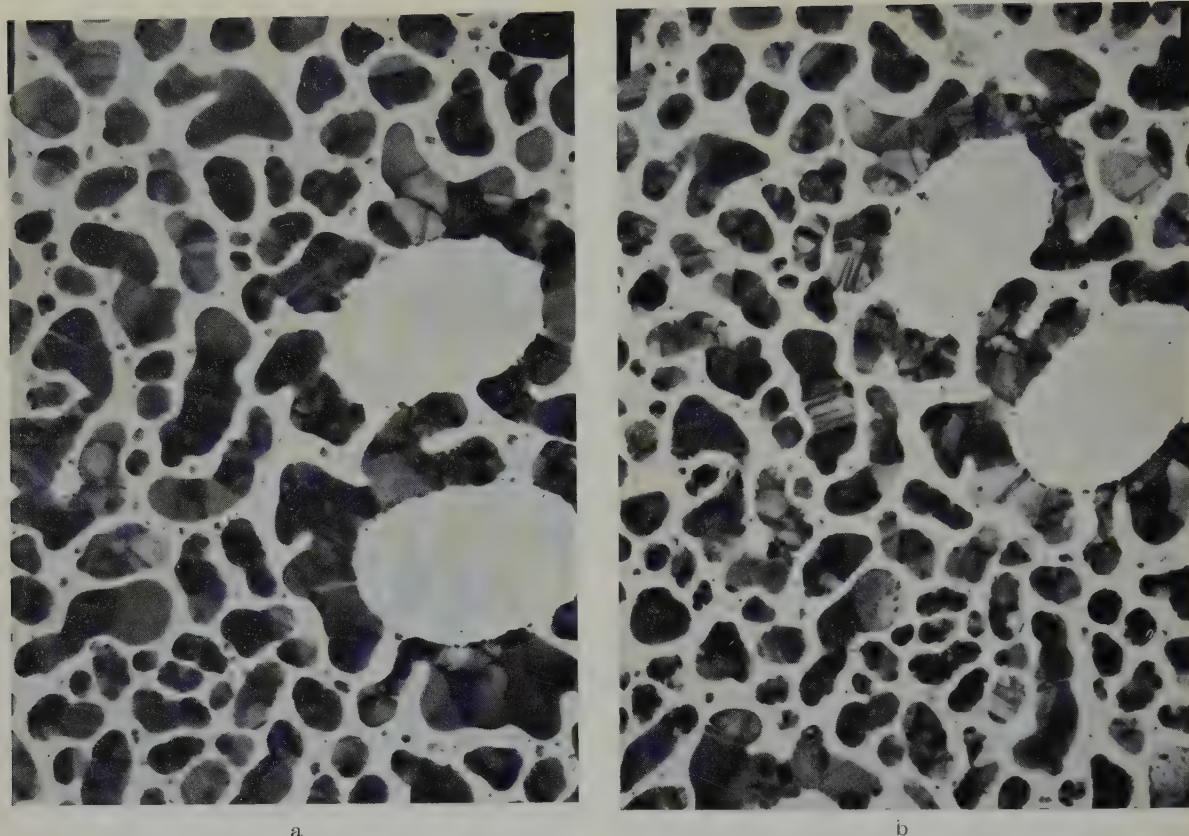


Fig. 1. Transmission electron microscope photograph of a field of gold particles. Distance between black markers is 1 micron. (a) After irradiation with 2.6×10^{14} fast neutrons/cm². (b) After irradiation with 4.2×10^{17} fast neutrons/cm². Compare and observe black spots in particles shown in (b).

distributed quite randomly in the gold particles, giving rise to a "measles" effect. There was little or no evidence for such spots on the photographs of the samples after the 4.5 minute irradiation and none at all in the initial state. Some structural changes in addition to spots were also observed but they were clearly demonstrated to be due to handling rather than a result of irradiation.

A count was made of the number of *readily* distinguishable black spots in a particle and, simultaneously, particle areas were measured on the photographic enlargements by counting squares on a superimposed coordinate paper. An average of about 10 particles on each of the twenty fields of two samples were measured. The observed concentrations of spots were $(3.3 \pm 1.0) \times 10^{16}$ per cm³ and $(2.8 \pm 1.3) \times 10^{16}$

per cm³. These numbers are based on examinations of 76 and 135 particles, respectively; the deviations given are probable errors. The average diameter of these black spots was 65 ± 7 Å.

Figures 1 (a) and (b) show an example of a field of gold particles after irradiation with 2.6×10^{14} neutrons/cm² and with 4.2×10^{17} neutrons/cm², respectively. The characteristic black spots are readily seen. Figures 2 (a) and (b) show in more detail a comparison of a series of gold particles after these irradiations. The appearance of these spots following irradiation with 4.2×10^{17} neutrons/cm² is demonstrated. No spots were observed after an irradiation of 2.6×10^{14} neutrons/cm².

The observed concentration and size of spots compares favorably with the theoretical model of Brinkman ⁴) which predicts an average spike

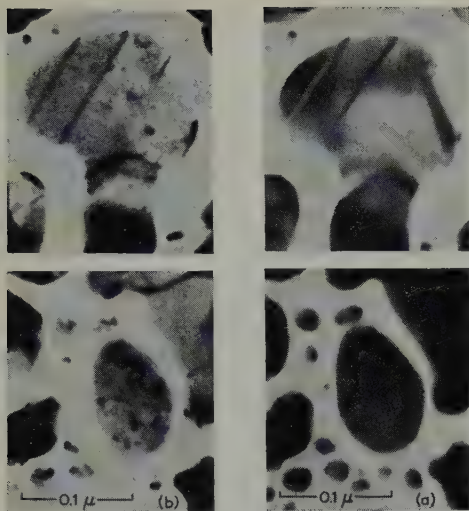


Fig. 2. Transmission electron microscope photographs of gold particles. The marker is 0.1 micron.

- (a) Irradiated with 2.6×10^{14} fast neutrons/cm².
 (b) Irradiated with 4.2×10^{17} fast neutrons/cm².

diameter of 59 \AA and a concentration of $8.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for 4.2×10^{17} neutrons/cm². Furthermore, the agreement in the observed and predicted concentrations of spots would be

improved if account is taken of the loss of an appreciable number of primary knock-on atoms at the surface of the film. The agreement on spike size, however, may be somewhat fortuitous since the equivalence of observed and actual spot diameters has not been demonstrated.

The density of spots observed in the present work is approximately seven times greater than reported by Noggle. Presumably the reason for this disagreement lies in some difference in the experimental conditions but the precise reason remains in doubt.

References

- 1) J. Silcox and P. B. Hirsch, *Phil. Mag.* **4** (1959) 1356
- 2) A. H. Cottrell, *Met. Rev.* **1** (1959) 479
- 3) T. K. Bierlein and B. Mastel, *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 2314
- 4) J. Kelsh, O. Kammerer and P. A. Buhl, submitted to *J. Appl. Phys.*
- 5) J. A. Brinkman, to be published in "Renditions of the E. Fermi International School of Physics"
- 6) P. B. Hirsch, R. W. Horne and M. J. Whelan, *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, edited by J. C. Fisher *et al.* (John Wiley and Sons, New York, 1957)

AN INTERPRETATION OF ELECTRON MICROSCOPE OBSERVATIONS IN NEUTRON-IRRADIATED COPPER AND GOLD †

J. A. BRINKMAN, A. SOSIN and A. GRENALL ††

Atomics International, A Division of North American Aviation, Inc., Canoga Park, California, USA

Received 27 March 1961

In this note, we consider the differences in the characteristics of spots observed to date in copper and gold after neutron-irradiation. The main conclusions which we draw from the previous note and its references are:

1. In gold there is a good correlation between concentration of spots, number of primary collisions, and the integrated neutron flux; in copper the concentration of spots increases with flux less rapidly than a first power relationship.
2. In gold the spot size remains sensibly constant; in copper the size distribution shifts towards large diameters at higher fluxes.

The situation in copper has been explained in an apparently satisfactory manner by Silcox and Hirsch ¹). To restate their model, the core of a displacement spike is assumed to consist of approximately 100 vacancies. The size of the spike itself is estimated, following Cottrell ²), to contain about 6×10^4 atoms. The growth of spots is due to the migration of vacancies at ambient irradiation temperature (as low as 35° C). There is some cause for concern here since normal vacancy migration may be expected to be very limited at 35° C, but Silcox and Hirsch suggest that migration is assisted by stresses around the spike. They further conclude that, in copper, the prismatic loops which are formed in the spike core are formed directly

by the spikes even at very low temperature (e.g., 20° K), presumably by collapse of spikes. Interstitials are believed to be ejected from the spike as dynamic crowdions and are primarily absorbed at sinks other than spiked regions (e.g., grain boundaries). Some vacancy cluster break-up, induced by interstitial absorption, resulting in migration of vacancies to other loops, may also cause growth of loop size.

In view of (1) and (2) above, this model cannot correctly account for the detailed observations of the spots which have been observed in gold. There are several factors which may contribute to the apparent difference between gold and copper. In order to anticipate better the differences which one might expect, we consider first a related kind of observation—that of fission fragment tracks by transmission electron microscopy in thin metal foils. Such studies have been made by Bierlein and Mastel ³) and by Kelsh, Buhl, and Kammerer ⁴). As discussed by Brinkman ⁵), the observations made by Bierlein and Mastel indicate that the visible effects produced along a fission fragment path in a thin metal film are the direct result of the production of a row of displacement spikes having sizes ranging up to the maximum displacement spike size, a characteristic of the particular material. These displacement spikes completely remove regions of the films which are circular in appearance when the film thickness is smaller than the spike diameter. Kelsh

† This work was supported by the U.S. Atomic Energy Commission.

†† Now at Space Technology Laboratories, Inc., El Segundo, California.

and Kammerer have also found that in sufficiently thin films (100 Å), the fission tracks appear white, indicating loss of material. They find that in thicker films (200 Å to 500 Å), tracks are still visible but are darker rather than lighter than background, indicating the presence of lattice strain rather than removal of material⁶). Track diameters are of the order of 100 Å for typical metals; the diameter increases with increasing atomic number (or with increasing maximum displacement spike size). In films which are still thicker (1000 Å), they find that the tracks become invisible.

If it is true that fission tracks consist of rows of displacement spikes, as proposed by Brinkman, then the displacement spikes produced by fast neutron irradiation would be expected to produce spots having similar appearance in foils of appropriate thickness. In very thin foils they would presumably produce holes which would appear as light spots when viewed by transmission electron microscopy. In slightly thicker foils they would presumably appear as dark spots in analogy with the dark tracks seen by Kelsh and Kammerer. This is believed to be the case in the observations of Grenall and Noggle. In bulk material, on the other hand, displacement spikes presumably should be invisible just as are the fission tracks seen by Kelsh and Kammerer in sufficiently thick films. Therefore, since the spikes should not be seen in bulk material, the phenomenon which produces the spots and/or dislocation loops seen in bulk copper by Silcox and Hirsch by electron microscopy of thinned-down material is thought to be qualitatively different from that producing

the spots in the gold films. A mechanism of point defect migration and agglomeration on spikes as nuclei, such as that proposed by them, seems quite reasonable since the maximum displacement spike energy in copper, about 4000 eV⁵, is small relative to the average energy transferred to primary knock-ons, implying that a major fraction of the energy imparted to primary knock-ons is expended in point defect production. In gold, on the other hand, the maximum displacement spike energy is larger than the average energy imparted to primary knock-ons, implying the expenditure of very little energy in the production of point defects.

In summary, we believe that the observations discussed above provide reasonable, direct evidence for the existence of displacement spikes produced by fast neutrons, as well as by fission fragments in heavy metals. Furthermore, present theory is able to satisfactorily account for the observed concentrations and characteristics of spikes in both cases. Therefore, the potential significance of displacement spikes in such phenomena as radiation disordering of superlattice alloys, radiation hardening and embrittlement, radiation-induced diffusion, and radiation annealing should not be overlooked.

References

- ¹) J. Silcox and P. B. Hirsch, *Phil. Mag.* **4** (1959) 1356
- ²) T. S. Noggle, *Bull. Am. Phys. Soc.* (2) **4** (1959) 137; Oak Ridge National Laboratory Report 2829 (1959) 84
- ³) A. Grenall, North American Aviation Report (USA) NAA-SR-5062 (1960)
- ⁴) J. A. Brinkman, *Am. J. Phys.* **24** (1956) 246

ZIRCONIUM ALLOYS FOR USE IN SUPERHEATED STEAM

SHERMAN GREENBERG

Metallurgy Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Ill.

Received 30 March 1961

Nuclear generation of superheated steam would lead to improvements in the performance and economy of boiling water power reactors. The use of a low cross section material as cladding is of obvious advantage, if such material is available at reasonable cost. However, the only materials with adequate corrosion resistance and satisfactory mechanical properties available at the present time are the stainless steels.

Beryllium and zirconium base alloys are of potential interest. Encouraging, though preliminary, results of a program designed to develop suitable zirconium alloys are presented here. Some directions for future work are also indicated.

At the present time nickel, iron, and copper are the alloying elements of major interest. Arc cast buttons are tested at 540° C and 600 psi in an apparatus which permits continuous replenishment of steam generated from degassed (by boiling at low pressure) high purity water.

Good material is covered with an adherent black film. Corrosion behavior is evaluated in terms of rate of weight gain, expressed as mg/dm² day (mdd). After extended periods of time there is slight spalling of oxide from sharp edges. The behavior of four of the best alloys is illustrated in fig. 1. (Weight gain rates can be converted to mils/year penetration by multiplying by 0.64.) Compositions are in weight per cent. Except for the Zr-3 Ni-0.5 Fe alloy (three castings), results are based on one casting.

Under the same conditions of test, Zircaloy 3, Zircaloy 2, and pure zirconium suffer very rapid

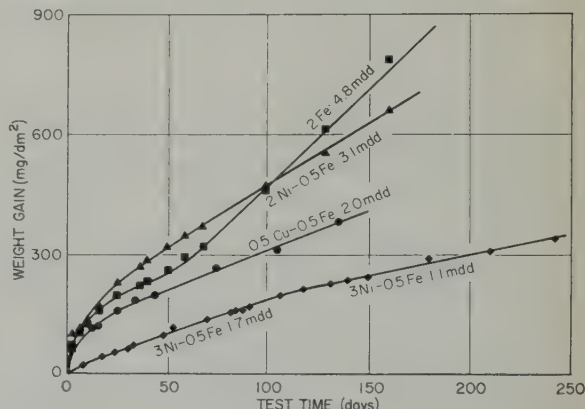


Fig. 1. Corrosion of zirconium alloys in superheated steam at 540° C and 600 psi.

attack. Their weight gain rates ranged from about 265 mdd to over 4600 mdd after a few days exposure but these numbers lack quantitative significance because of the considerable loss of corrosion product.

The experience of many workers indicates that heat treatment is one of the important variables affecting corrosion resistance. Accordingly, larger samples of alloys, including the most promising, will be produced and subjected to various combinations of heat treatment and mechanical work.

It is recognized that low corrosion rate is only one of the important criteria involved in the acceptance of a material as fuel cladding. Such a material must have, and maintain during its required operating life, adequate mechanical properties. Zirconium alloys are known to be susceptible to hydrogen embrittlement.

Investigation of the build up of hydrogen in

† Operated for United States Atomic Energy Commission by the University of Chicago.

the metal during corrosion, and its effect on properties is only in a very preliminary stage. In particular, it will be desirable to conduct non isothermal tests to study the possible migration of hydrogen under a temperature gradient. It is also planned to study the effects of very high hydrogen content (produced for example, by electrolysis) on corrosion behavior and mechanical properties. Relatively high hydrogen contents (e.g. 723 ppm developed during corrosion)

have thus far not hardened the alloys, and the percentage of corrosion product hydrogen absorbed has apparently decreased with exposure time.

Acknowledgement

The author is grateful for the benefits derived from discussions of this problem with J. E. Draley and R. D. Misch of the Metallurgy Division.

THE EFFECT OF IRRADIATION AND POST IRRADIATION ANNEALING ON THE ELECTRICAL RESISTIVITY OF URANIUM MONOCARBIDE

L. B. GRIFFITHS

UKAEA, Metallurgy Division, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Didcot, Berks., UK

Received 21 April 1961

Current interest in uranium monocarbide as a potential reactor fuel element material has led to certain investigations into its behaviour under neutron irradiation.

Small, square section bars, prepared by powder metallurgical techniques and having a final bulk density 91.8 % of that determined by X-ray methods, were irradiated for various times in the Harwell pile BEPO at about 70° C. Before irradiation the electrical resistivity of each specimen was measured and values fell within the range 61.2 to 61.7 microhm.cm at room temperature (21.5° C).

As expected, neutron irradiation resulted in an increase in electrical resistivity. Fig. 1, in which the percentage increase in resistivity is plotted as a function of integrated neutron flux, summarises the results obtained. The general effect which appears to saturate at about 10^{18} nvt is very similar to the variation of lattice parameter with neutron dose observed by Adam and Rogers¹) in uranium monocarbide.

After irradiation the specimen which had

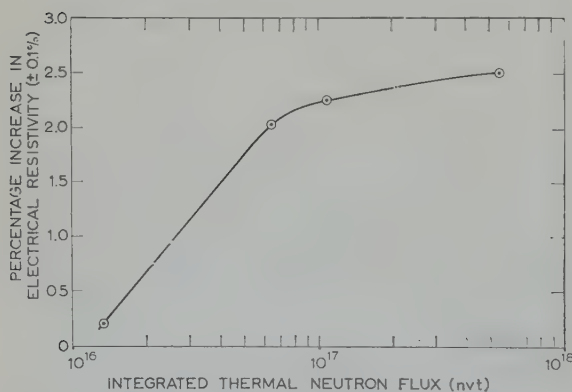


Fig. 1. Effect of neutron bombardment upon the electrical resistivity of uranium monocarbide.

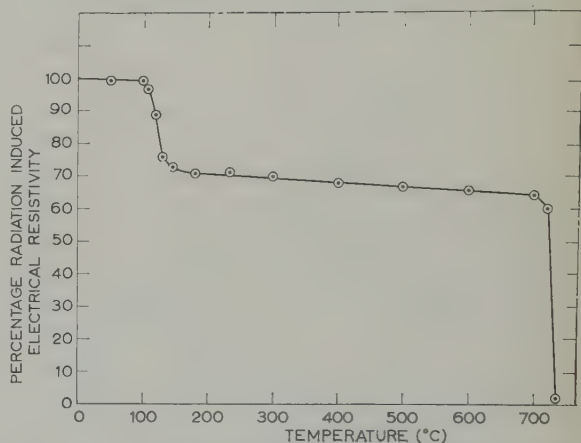


Fig. 2. Annealing of radiation induced resistivity in uranium carbide. Anneals carried out in one hour steps at temperatures shown.

received the heaviest neutron dose was annealed for one hour periods at various increasing temperatures and its electrical resistivity was measured at the end of each period. Fig. 2 shows the results obtained from the annealing studies. It is clearly evident that the damage undergone by the uranium monocarbide lattice during irradiation at about 70° C anneals out in two quite distinct stages, one at 100–130° C and the other at 700–730° C. At the present stage of this work it is not possible to associate a particular type of defect with a particular annealing step. However, work is continuing along various lines, including electron microscopy, in an attempt to obtain further information of a more quantitative and fundamental nature.

Reference

- 1) J. Adam and M. D. Rogers, To be published in J. Nuclear Energy, A (Reactor Science).

BOOK REVIEWS

A. B. MACINTOSH and T. J. HEAL (ed.) *Materials for Nuclear Engineers*. (Temple Press, London. ix+373 pages. 1960, 75s.)

This book provides an extensive body of factual quantitative information concerning U, Pu, Th, Mg, Be, Zr (and some of their alloys) and on graphite and a number of fissile or fertile ceramics. Each chapter, written by a different author, consists of a concise but fairly wide-ranging account of manufacture and fabrication, mechanical properties, compatibility, irradiation stability, and sometimes other topics; numerical tables, phase diagrams, etc. are collected in appendices. The information given appears to be up-to-date approximately to the end of 1958. The various pure metals are quite fully discussed, but alloying mostly receives short shrift; thus hardly any information is given on alloys of U and Th, while Zr, Pu and especially Mg fare better. The chapters on graphite and on ceramics provide useful information which go considerably beyond the discussion of radiation stability which is often the main topic discussed concerning these materials; inevitably the discussion of individual ceramics is rather selective. Very little attention is given in any of the articles to questions of atomistic mechanisms, since the book is intended primarily as a source-book for engineers. As such, it is good value for money. R. W. CAHN

B. R. T. FROST and M. B. WALDRON. *Nuclear Reactor Materials*. (Nuclear Engineering Monographs). (Temple Press, London. vii+79 pages. 1959, 12s. 6d.)

This booklet is one of a series designed for students and research assistants, who require a preliminary outline of various aspects of reactor physics and engineering. A short chapter outlines the essential outlines of theoretical metallurgy (this would certainly be rather too condensed for the absolute beginner in metallurgy), and is followed by chapters devoted to structural materials, fuels, ceramics and liquid metals (which is a speciality of one of the authors). Any student who begins with some slight acquaintance of the principles of metallurgy should find this booklet easy to assimilate, and the price is certainly not excessive. R. W. CAHN

E. GLUECKAUF (ed.) *Atomic Energy Waste - Its Nature, Use and Disposal*. (Interscience, New York; Butterworths, London. xi+420 pages. 1961. 95s.)

This comprehensive monograph deals with the genesis, separation, concentration and application of radioactive fission products, and with the relevant law. Sections of probable interest to readers of this Journal include § 2.1, dealing with ionization in various materials due to radiation, and rather fully with chemical effects of radiation in water and organic liquids; also § 4.6, dealing with separation of individual fission products. R. W. CAHN

D. E. THOMAS et E. T. HAYES, (éditeurs), *The Metallurgy of Hafnium*, Naval Reactors, Division of Reactor Development U.S.A.E.C. Washington, 384 pages, Prix \$ 1.50.

Jusqu'en 1951, l'hafnium trouvé associé au zirconium dans tous ses minerais était soigneusement éliminé du zirconium pour les usages nucléaires en raison de sa forte section de capture pour les neutrons. C'était jusqu'alors un matériau sans intérêt. C'est cependant cette propriété qui fut mise à profit dès la réalisation en 1951 du premier prototype de réacteur marin pour le futur *Nautilus*. En effet les propriétés physiques et nucléaires de l'hafnium se sont révélées exceptionnelles pour ses applications comme matériau de contrôle dans les réacteurs marins du type refroidi à l'eau et dans les réacteurs de puissance à eau pressurisée du type Shippingport.

Ce livre est le troisième publié sous les auspices du groupe "Naval Reactors" de l'USAEC sur la métallurgie des matériaux de réacteur (le premier est "Metallurgy of Zirconium" et le second est "Metal Beryllium"). Après un bref rappel de l'histoire et de la découverte de l'hafnium par G. de Hevesy, le premier chapitre montre les raisons qui ont conduit au choix de l'hafnium comme barre de contrôle dans les réacteurs refroidis à l'eau en remplacement des matériaux classiques contenant du bore ou du cadmium. La principale raison est que l'hafnium conserve très longtemps son efficacité car l'absorption d'un neutron par un atome d'hafnium produit un isotope de l'hafnium à haute section efficace. En outre les

propriétés mécaniques vis-à-vis du cyclage thermique et la résistance à la corrosion dans les réacteurs refroidis à l'eau pressurisée sont bien supérieures à celles par exemple des aciers inoxydables contenant 2 à 3 % de bore.

Les quatre chapitres suivants (le 1/4 du livre) étudient en détail l'extraction de l'hafnium de ses minerais, la séparation de l'hafnium et du zirconium, le raffinage, la fusion et la mise en forme de l'hafnium. L'application particulière à la construction des barres de contrôle et à leur assemblage par soudure est examinée avec soin.

Les diagrammes d'équilibre de 25 alliages binaires sont ensuite décrits avant d'aborder l'étude de la métallurgie physique de l'hafnium. Propriétés physiques, propriétés mécaniques, relation entre textures de recristallisation et enfin comportement à la corrosion de l'hafnium constituent pour le métallurgiste la partie la plus intéressante du livre. Les deux derniers chapitres traitent de la chimie analytique et des propriétés thermodynamiques de l'hafnium et de certains de ses composés, comme les oxydes et les halogénures, intéressant particulièrement sa métallurgie extractive.

C'est le premier livre rassemblant d'une manière cohérente tous les renseignements connus sur la métallurgie, les propriétés chimiques, physiques et nucléaires d'un métal qui, il y a 10 ans à peine était considéré par le métallurgiste nucléaire comme un sous-produit gênant de la métallurgie du zirconium. Il a fallu la construction de réacteurs du type "Nautilus" pour attirer l'attention des métallurgistes sur ce métal "rare". Le livre est écrit avec la collaboration de 43 spécialistes de l'hafnium dont près de la moitié ont poursuivi leurs études et leurs recherches dans les laboratoires et ateliers de la Westinghouse Electric Corporation (Bettis Plant) qui a été la principale société responsable de la construction des premiers sous-marins atomiques.

P. LACOMBE

Nuclear Reactor Containment Buildings and Pressure Vessels. (Proceedings of a Symposium held at the Royal College of Science and Technology, May 1960). (Butterworths, London. viii+572 pages. 1961. 100s.)

The topics dealt with are almost entirely connected with "Strength of Materials", i.e. mechanics applied to reactor vessels, together with some essays on fabrication, erection and testing of such vessels. Two articles on brittle failure move on a plane of applied mathematics which appears to have little relation to problems arising in practice. A seven page discussion by H. M. Finniston is included which serves as an excellent corrective, and includes some useful remarks on the relation between metallurgical properties and

code of practice. There is ample justification for Finniston's surprise that none of the contributors to a symposium devoted to reactor pressure vessels appears to be interested in the effects of irradiation upon steel. This provides another illustration of the divorce between engineers and those whose concern is with the science and technology of the materials which engineers use.

R. W. CAHN

Directors of Nuclear Reactors. Vol. 3 - Research, Test and Experimental Reactors (Supplement to Vol. 2). (International Atomic Energy Agency, Vienna. 354 pages. 1960. 21s., \$ 3.50.)

The directory gives information on almost 100 research reactors installed throughout the world, including the USSR, since the preparation of Vol. 2 (published in November 1959). Vol. 1 (1959) dealt with power reactors. Supplements to these volumes will be published at intervals.

Each reactor is illustrated by plans, sections and flow diagrams where applicable. Numerical data and research facilities are listed; in many cases fairly detailed information concerning the dimensions and composition of fuel elements is included.

R. W. CAHN

M. TAUBE, *Technology of Irradiated Nuclear Fuels.* (In Polish). (Office of the Government Commissioner for Use of Nuclear Energy, Warsaw, 1960). Available from the Division of Scientific & Technical Information, Palace of Culture and Science, Warsaw, Poland.

This book is based upon a lecture course given by the author, and it covers roughly a post-Diploma course in the field of nuclear energy. It is an extensive book, and in its 750 or so pages a vast amount of material is presented including theory, practice and problems of economics associated with nuclear fuels. There are ten chapters, followed by an alphabetical list of over 300 references.

The first few chapters deal with various physical, chemical and nuclear properties of the actinide elements including their abundance, isotopes, production, alloys, compounds, toxicity and laboratory methods. Chapters 4 and 5 cover classification and discussion of nuclear fuels of all three types-solid, liquid and gaseous. Several nuclear fuel cycles and their technology are discussed in detail. Chapters 6 and 7 review various aspects of the technology of nuclear fuels before irradiation, and Chapters 8 and 9 after irradiation. The by-products of the fission reaction and problems associated with transportation, storage and extraction are described in detail; these include the heat evolved, the generation of new

elements and of various types of radiation. The author also makes an attempt to describe and review various known centers of nuclear fuel production. These cover their location, classification and estimated operation costs. American, British, French and one Norwegian establishment are reviewed. Finally, in the last chapter, various economical aspects and future trends in the production of electrical energy are presented, including a discussion of the world's supply of uranium and thorium and the present world production, as well as future prognoses, in the whole field.

The book is well written and well illustrated. Numerous tables, phase diagrams, and line illustrations are included although the number of photographs is small. This is not surprising since the book has been produced by a modified "Xerox" process by which a good reproduction of photographs is extremely difficult.

A glance at the references reveals that the author has drawn heavily on English language and Russian language sources, although the English sources predominate. A large portion of Russian references refer to their contributions to the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, held in Geneva in 1958. However, several original Russian sources are also quoted.

T. B. MASSALSKI

H. JONES, *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals* (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1960) 268 pages. 60 s.

This book is an advanced text and reference for serious students of the electronic phenomena underlying the behaviour of metals and other crystals. Except for the first twenty-eight pages, the treatment is almost entirely in terms of group theory. The necessary basic theory is presented and its use is well illustrated with point and space groups.

One of the most interesting features of this book is the detailed treatment given to α uranium. The crystal structure is analysed in terms of a monoclinic lattice to obtain the Brillouin zone as well as matrices for the direct and reciprocal lattices. Character tables and wave vector groups are then obtained by group theory for this structure. From these results, and assuming that the six "valence" electrons are free, possible energy bands and wave functions are computed along the wave vector from the centre of the Brillouin zone to the centre of the nearest face. In this direction

the Fermi level cuts only the fourth band whereas in other directions many more bands lie below this level. From this the reader may conclude that the Fermi surface is geometrically very complicated when shown in the reduced zone scheme. Independent of the validity of the assumption that six electrons are free, the group theoretical approach will provide a sound basis for any further work on the electronic states in α uranium.

The analysis of uranium in this book differs substantially from those previously available. Ridley made a self-consistent field calculation for gamma uranium. Lehman used a "statistical" potential in a modified APW procedure to calculate the energy bands (with approximate relativistic correction) also for gamma uranium. Friedel's analysis for all three phases is the most similar to that of Jones. Friedel proposes the hybrid orbitals "necessary to form four coplanar bonds" in the alpha phase from 7s, 6d and 5f electrons. He also proposes orbitals appropriate to the gamma phase. To this extent his work relies on group theoretical principles. Further, Friedel bases many of his deductions on experimental results.

The presentation of group theory in its relation to crystal lattices is superior to that found in a number of recent books. By developing the cubic lattices as special cases of Bravais lattices with lower symmetry, the relationships between the planes of the Brillouin zones as well as energy bands in various crystals can be seen in a fresh light. For example, the three cubic lattices are included as special cases of a series of rhombohedral lattices as well as the crystal structures of bismuth and mercury when the angle between primitive vectors is permitted to vary. In the same spirit the body-centred-cubic lattice is discussed as a limiting case of the cerium chloride lattice.

The large zones which have several times the volume of the true Brillouin zone, and which are useful for hexagonal close packed structures and certain alloy phases, are dealt with briefly. The chapter on quantitative estimates of wave functions is similarly short. It is regrettable that topics which are of considerable current interest, such as the connectivity of Fermi surfaces, open orbits or the physics underlying the experimental determination of the Fermi surfaces, are largely ignored.

The presentation is clear and concise. Considerable information is contained in the 94 figures and 64 tables. However, because of the mathematical approach this book will recommend itself principally to solid state theorists and to only the most theoretically inclined of metallurgists.

J. T. WABER

ERRATA

Article de Mme J. Bloch, J. Doulat, J. Blin:

"Etude de la mise en désordre par irradiation de la phase U_2Mo "

J. Nucl. Mat. 3, no. 3 (1961) p. 327-330.

1. Page 329, 1ère colonne, remplacer le paragraphe "Cela étant, on peut estimer ... $1,55 \times 10^5$, par :

"Cela étant, on peut estimer le nombre de permutations qui ont lieu à chaque fission par une analyse de la courbe de saturation du changement de paramètre en fonction du flux. Cette courbe (fig. 5) permet de calculer le nombre d'atomes intéressés par chaque fission. On trouve ainsi 7×10^5 atomes. En fait pour mettre en désordre ces atomes, il suffit d'effectuer un nombre de permutations égal à :

$$\frac{2}{9} \times 7 \times 10^5 = 1,55 \times 10^5$$

(la fraction $\frac{2}{9}$ venant de la formule U_2Mo)

2. Page 329 figure 6 légende

----- Irradiation à la température ambiante
 ——— Irradiation à 78° K

Page 329 figure 6 bis légende

——— Irradiation à la température ambiante
 ----- Irradiation à 78° K

il faut lire

----- Irradiation à 78° K
 ——— Irradiation à la température ambiante

il faut lire

——— Irradiation à 78° K
 ----- Irradiation à la température ambiante

L. B. Griffiths: *The arcing behaviour of metals*, J. Nucl. Mat. 4 (1961) 30-36.

$$\text{Eq. (3) } AB = \frac{(\phi_0 \varepsilon)^{1/2}}{2x \text{ Ne}} \text{ should read } AB = \left(\frac{\phi_0 \varepsilon}{2\pi \text{ Ne}} \right)^{1/2}.$$

J. Dixmier, R. Hasson, S. Maraval et L. M. Vincent:

Corrosion par l'hexafluorure d'uranium, J. Nucl. Mat. 3 (1961) 41-59

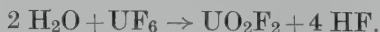
Dans la première partie de ce travail, il faut lire:

p. 44 dans l'équation (1) $2 UF_5$ et non pas αUF_5



p. 49 $4 \times 10^{-6}/6,73 \times 9,66 \text{ cm}^2 = 6,8 \text{ Å}$.

p. 50 $4 HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2 H_2O$



p. 54 a le ou les fluorures

p. 55 Dans l'exemple cité, ceci implique une valeur inférieure à $6 \mu g/cm^2$.

ABSTRACTS FROM VOL. 4 No. 2, TRANSLATED INTO RUSSIAN

ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ОКИСИ БЕРИЛЛИЯ, ВЫЗВАННОЕ ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ

Ф. Дж. Р. Кларк, Г. Тэппин, Т. К. Топ

Отмечены изменения некоторых свойств горячепрессованной окиси бериллия под действием облучения в реакторе при температуре около 100°C. Дозы нейтронного облучения были в интервале от 2×10^{18} до $1,5 \times 10^{19}$ nvt, считая нейтроны с энергией больше 1 Мэв. Максимальные относительные изменения составляли:

макроскопический рост 4×10^{-4} ; расширение по осям c и a соответственно $5,5 \times 10^{-4}$ и $1,8 \times 10^{-4}$, увеличение резонансной частоты и разрушающего усилия соответственно 2×10^{-3} и 2×10^{-1} . Обращено внимание на важность удаления остаточной воды перед чехлованием.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ВКЛЮЧЕНИЙ УГЛЕРОДА И ДИСЛОКАЦИЙ В СПЕЧЕННОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ОКИСИ БЕРИЛЛИЯ

А. Биссон, А. Фрисби

Изучалась окись бериллия, спеченная под давлением; при этом с помощью электронного микроскопа исследовались реплики, снятые с поверхностей разлома. Кроме пористости, остающейся после процесса спекания, наблюдались также полости или пузырьки, которые возникали в результате длительной термообработки на воздухе. Считают, что эти пузырьки образуются

благодаря окислению примесей в образцах. Действительно, обнаружено, что выделения углерода осаждаются на дислокациях перед термообработкой. Изучение этих выделений независимым методом показывает наличие соответствия между расположением дислокаций, выделениями углерода и образованием пузырьков.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙ- СТВА ОКИСИ БЕРИЛЛИЯ, СПЕЧЕННОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Ж. Элстон, С. Лэбб

Вкратце обсуждается изготовление брикетов из окиси бериллия путем спекания под нагрузкой. Этот метод позволяет получать плотные брикеты „ядерной чистоты”. Отжиг при 1300°C снимает внутренние напряжения в блоках, изготовленных путем спекания под нагрузкой. Длительная термообработка при 1400°C приводит к заметному снижению плотности и ухудшению механических свойств этих брикетов; это связано с выделением пузырьков газов по границам зерен.

Было исследовано влияние нейтронного облучения в реакторе на параметры кристаллической решетки окиси бериллия, длину образцов, теплопроводность и прочность на сжатие блоков, приготовленных спеканием под давлением. Эти испытания показали заметное влияние плотности окиси и температуры облучения на стойкость материала под нейтронным облучением.

При температуре ниже 100°C облучение создает сильно анизотропное расширение кристаллической решетки ($\Delta c/c$) примерно в десять раз больше ($\Delta a/a$). Это искажение кристаллической решетки является причиной ухудшения механических свойств брикетов. Облучение в потоке 2×10^{20} нейтронов/см² приводит к полному разрушению брикетов (при температуре облучения ниже 100°C).

Первоначальные характеристики материала можно до некоторой степени восстановить, если после облучения брикеты из окиси бериллия, полученные спеканием под нагрузкой, подвергнуть соответствующей термообработке; однако выделение газа в брикете может привести к серьезному ухудшению механических свойств. В облученных брикетах можно обнаружить скопление газа по границам зерен при температуре от 1000°C и выше.

ВИДЫ РАДИАЦИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ ОКИСИ БЕРИЛЛИЯ

Ф. Дж. П. Кларк, Дж. Уильямс

Суммированы и обсуждаются результаты опубликованных английских экспериментов по влиянию облучения в реакторе на некоторые

физические свойства горячепрессованной окиси бериллия; особое внимание уделено технологической стороне вопроса.

РАСПУХАНИЕ В АЛЬФА-УРАНЕ, ВЫЗВАННОЕ ОБЛУЧЕНИЕМ

С. Ф. Пью

В свете недавних экспериментов, проведенных в Харуэлле, обсуждаются явления, которые, по мнению автора, способствуют набуханию альфа-урана, облученного приблизительно до $1\frac{1}{2}\%$ выгорания при температуре от 400° до 650°C . Тщательное металлографическое исследование показывает, что во всех образцах образуется ряд небольших пузырьков $0,1$ микрона диаметром на расстоянии примерно $\frac{1}{2}$ микрона, содержащих, вероятно, большую часть газообразных продуктов деления. Примерно в одном из 3-х образцов трещины по границам зерен составляют около 1% изменения объема и, по-видимому, обусловлены сочетанием радиационного охрупчивания и внутренних напряжений, вызванных циклической термической обработкой. Считают, что у образцов, облучавшихся при 425°C , беспорядочные поры у границ зерен отчасти происходят благодаря радиационному росту. Только у трех образцов образовались поры диаметром вплоть до 2 мм; образование сопровождалось искривлением (деформацией) образца и большими местными увеличениями объема. Это могло быть результатом резкого (сильного) перегрева, вызываемого пленочным кипением в натрии. В альфа-уране при выгорании менее $1\frac{1}{2}\%$ нельзя ожидать ускорения набухания, приводящего к разрушению, благодаря слиянию небольших газовых пузырьков при условии, если пузырьки газа всегда очень

мелкие, как наблюдали до сих пор. Однако существует возможность набухания с разрушением при $1\frac{1}{2}\%$ выгорании, вызываемого внутренними трещинами, собирающими достаточно газообразных продуктов деления для образования круглых пузырьков.

Подробно обсуждаются механизм образования зародышей и рост пузырьков, заполненных газообразными продуктами деления в альфа-уране, а также роль поверхностного натяжения в определении размера пузырьков. Представлены доводы в пользу гомогенного образования зародышей на линиях дислокации, гетерогенного образования зародышей и в пользу роста пузырьков, заполненных газообразными продуктами деления, путем диффузии вакансий, а также роста путем пластической деформации матрицы. Обсуждаются также возможные эффекты бомбардировки зародышей пузырьков и пузырьков, заполненных газообразными продуктами деления, осколками деления большой энергии.

Сделан обзор результатов экспериментов, проливающих свет на проблему набухания урана. В этих экспериментах уран, облученный при температуре от комнатной до 350°C , впоследствии нагревали в температурном интервале от 500° до 650°C ; исследовали также диффузию и выделение ксенона, криптона и других инертных газов в уране и других металлах.

ОПТИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
СПЕЧЕННОЙ ДВУОКИСИ УРАНА

А. Порнеф

Для получения точных сведений о микроструктуре спеченного брикета из окиси урана необходимо исследование как внешней поверхности, так и внутренних разрезов брикета.

Подробно описаны и соответственно проанализированы области применения методов приготовления поверхностей механической или электролитической полировкой, выявления структуры анодным или химическим травлением, бомбардировкой или окислением.

Эти различные приемы использовались для

изучения влияния условий приготовления на распределение пор, на микропрофили как внешних поверхностей брикетов, так и внутренних поверхностей пор, на структуру поверхности межзеренных границ, выявленных с помощью микрофрактографических методов и т.д. Чувствительность различных методов, указанных выше, позволяет выявить картины, похожие на те, которые обнаруживаются в металлах; они, без сомнения, связаны со взаимодействием металлических атомов с вакансиями.

МОНОКЛИНИЧЕСКИЕ ФАЗЫ В СПЛАВАХ УРАН-МОЛИБДЕН

Леманн Ж.

Резюме статьи для Журнала Ядерных Материалов

Закалка сплавов уран-молибден с содержанием от 4,8 до 9,9% ат. молибдена приводит к мартензитной трансформации этих сплавов и к образованию фаз с моноклинической структурой.

Кристаллические параметры этих фаз, обозначенные α'' , были определены дифракцией рентгеновских лучей и при помощи дифракционной камеры Зезман-Болэн с излучением хрома.

Полученные результаты позволили изобразить кривыми зависимость этих параметров от содержания молибдена. Наблюдается постепенное уменьшение параметра "b" и увеличение угла β (между /010/ и /100/) до $92^\circ 37'$, тогда как параметры "a" и "c" меняются мало. Наблюдается также уменьшение объема моноклинических клеток, когда содержание урана увеличивается.

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ УРАН-МОЛИБДЕН И ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЕ

К. Тангри, Дж. Вильямс

Установлены границы состава метастабильных фаз α' и α'' , а также изменение периодов a , b , c , и угла γ ($= a \wedge b$) решетки α -урана при увеличении содержания молибдена. При этом происходит постепенное уменьшение периода b , сопровождающееся весьма малым увеличением периодов a и c , в то время как угол γ скачкообразно изменяется от 90° при 6,2 ат.% Мо до $92,4^\circ$ при 8,4 ат.% Мо. Дается качественное объяснение уменьшения периода b .

На основании изучения влияния скорости охлаждения на образование различных фаз

выведена связь между наблюдаемыми структурами и их происхождением. Показано, что фазы γ' и α'' по своей структуре представляют собой последовательные стадии образования структуры α' путем преобразования объемно-центрированной кубической решетки γ -фазы. Делается заключение, что, поскольку возрастающая добавка молибдена упрочняет решетку урана, повышая ее сопротивление скалывающим напряжениям, увеличение скорости охлаждения благоприятно для сдвига и таким образом способствует более полному превращению.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ЦИРКОНИЙ-КИСЛОРОД

I. Электросопротивление циркония, содержащего кислород

Е. Гебхардт, Д. Зегеци, В. Дюншнабель и др.

Исследована температурная зависимость удельного сопротивления твердых растворов цирконий-кислород. Измерения проводились на образцах в форме проволок, которые насыщались кислородом под давлением $1,5 \times 10^{-3}$ мм рт.столба при температурах в интервале 1600—2030°K. Приготовленные таким образом образцы затем исследовались в интервале от комнатной температуры до 2030°K во всей области устойчивости металлического твердого раствора (от нуля приблизительно до 30 ат.% кислорода). Было обнаружено, что удельное сопротивление бета-фазы кислород содержащего циркония зависит от температуры обычным образом и подчиняется правилу Матисена. С другой стороны, более сильно насыщенный кислородом твердый раствор альфа-циркония обнаружил неожиданную зависимость удельного сопротивления от температуры, а правило Матисена не соблюдалось. Было найдено, что растворенный кислород снижает наклон кривых „удельное сопротивление — температура” и что отрицательный температурный коэффициент увеличивается после некоторой критической температуры. Критическая температура является функцией содержания кислорода; например, для альфа-циркония, содержащего 18 ат.% кислорода, она равна приблизительно 550°K.

яется правилу Матисена. С другой стороны, более сильно насыщенный кислородом твердый раствор альфа-циркония обнаружил неожиданную зависимость удельного сопротивления от температуры, а правило Матисена не соблюдалось. Было найдено, что растворенный кислород снижает наклон кривых „удельное сопротивление — температура” и что отрицательный температурный коэффициент увеличивается после некоторой критической температуры. Критическая температура является функцией содержания кислорода; например, для альфа-циркония, содержащего 18 ат.% кислорода, она равна приблизительно 550°K.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ЦИРКОНИЙ-КИСЛОРОД

II. Изучение кинетики реакции между цирконием и кислородом и состава системы цирконий-кислород

Е. Гебхардт и др.

С помощью металлографического исследования и измерений удельного сопротивления был установлен состав системы Zr-ZrO₂. Проволоки из циркония реакторного сорта изотермически и изобарически насыщались кислородом под давлением $1,5 \times 10^{-3}$ мм рт.ст. в температурном интервале 1600-2030°K. В таких условиях на всех этапах насыщения кислородом по всему поперечному сечению проволоки существовала равномерная концентрация кислорода.

Согласно настоящему исследованию диаграмма состояния в некоторых деталях отличается от более ранних диаграмм. Эти расхождения относятся к растворимости кислорода в альфа-

цирконии, очертанию двухфазной области между альфа- и бета-цирконием и растворимости циркония в ZrO₂. Форма границы растворимости Zr в ZrO₂ заставляет предполагать существование высокотемпературной разновидности ZrO₂, устойчивой при температуре выше 1850°K. Эту высокотемпературную форму нельзя было удержать путем закалки и поэтому она далее не исследовалась.

Для установления температуры образцов было важно знание общей удельной эмиссии и удельного сопротивления окисла. Были определены приблизительные значения этих величин.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ЦИРКОНИЙ-КИСЛОРОД

III. Поведение проволок из циркония при рекристаллизации

Е. Гебхардт и др.

Было определено влияние высоковакуумного отжига при 1930°K на электросопротивление при комнатной температуре и на текстуру рекристаллизации. Было найдено, что сопротивление достигает постоянного конечного значения с увеличением времени отжига и что в альфа-фазе возникает двойная волокнистая текстура с гексагональными направлениями [110] и [101] в качестве осей волокон.

чения с увеличением времени отжига и что в альфа-фазе возникает двойная волокнистая текстура с гексагональными направлениями [110] и [101] в качестве осей волокон.

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

Р. К. Харт, У. Е. Рутер

Настоящая статья описывает только часть ряда исследований роста пленок на алюминии и сплавах алюминий-1% никели; она ограничивается пленками, образовавшимися путем нагрева в вакууме и сухом воздухе при 350°C и 450°C, в парах воды при 350°C, в перегретом паре при 540°C и 600 ф/кв.д., и путем анодного окисления в тартрате аммония.

Рост окислов наблюдали с помощью электронной оптики в виде силуэтов; было обнаружено, что они принимают различные формы, такие как „грубые” выступы поверхности пластинки и усы. Это „обнажение пород” почти всегда состояло из хорошо кристаллизованного ма-

териала, часто монокристаллов, в противоположность структуре поверхности пленок.

Кроме пленок аморфной и гамма-модификации окиси алюминия (γ - Al_2O_3), были обнаружены ламбда-фаза (орторомбическая, псевдотетрагональная $a = b = 7,63 \text{ \AA}$, $c = 2,89 \text{ \AA}$) на сплаве Al-Ni при 540°C в вакууме и θ -фаза (моноклинная?, $a = 5,7 \text{ \AA}$, $b = 2,92 \text{ \AA}$, $c = 11,9 \text{ \AA}$) как на алюминии, так и на сплаве алюминий-никель при нагревании в сухом воздухе при 350°C, а также при 540°C.

Реакция этих материалов с паром приводила к образованию как корунда (α - Al_2O_3), так и гамма-окиси алюминия.

ТОНКО ДИСПЕРГИРОВАННЫЕ ФАЗЫ В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ УРАН-МОЛИБДЕН

Д. Креймер

В сплавах уран-молибден с небольшими добавками олова и кремния были получены тонко диспергированные фазы, что имело целью достичь у металлического горючего большей устойчивости к распуханию. Были получены сплавы с субмикронными размерами частиц и плотностями частиц $4 \times 10^{12}/\text{см}^3$. Така-

з тонкая дисперсность достигалась двухступенчатой термообработкой, целью которой было повлиять на образование зародышей выделений. По-видимому, удержанные вакансии и внутренние поверхности способствуют такому образованию зародышей выделений.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛЬНО ОБЛУЧЕННОГО БЕРИЛЛИЯ

Дж. Б. Рич, Г. П. Уолтерс, Р. С. Барнес

Горячепрессованный бериллий исследовали после облучения дозой более чем 10^{21} быстрых нейтронов/ см^2 при температурах от 280°C до 480°C. Меньшее содержание гелия (3,7 см^3 при нормальной температуре и давлении/ см^3 Be) в сравнении с бериллием, исследовавшимся ранее (I), вызывало значительно меньшее увеличение объема. Во время облучения объем не возрастал измеримо и увеличивался только после нагрева в течение одного часа при температуре выше 800°C. Небольшое количество разрывных образцов вырезались из материала и растягивались

при комнатной температуре, 300°, 450° и 600°C. Напряжение при деформации, равной 0,1%, и предел прочности при растяжении увеличивались более, чем в 2 раза; а удлинение практически падало до нуля при всех этих температурах. Некоторое восстановление механических свойств достигалось за счет обжига при температурах выше 800°C. Результаты объяснены, исходя из распределения пузырьков гелия, которые наблюдались в репликах и тонких пленках материала.

СТРУКТУРА И ТЕРМООБРАБОТКА НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ
ТОРИЙ-ЦИРКОНИЙ

Р. Х. Джонсон, Р. У. К. Ханикоумб

Продемонстрировано увеличение твердости твердого раствора альфа-тория за счет циркония; однако повышение твердости пересыщенного альфа-твердого раствора во время дисперсионного твердения очень невелико. Микроскопическое наблюдение показало, что обычно происходило прерывистое выделение.

Наиболее перспективными из исследованных сплавов являются сплавы составов, соответствующих богатому торием концу бета-твердого раствора, существующему при температуре выше 1000°C, если эти сплавы подвергаются соот-

ветствующей термообработке. При закалке бета-твердый раствор претерпевал превращение; отпуск закаленных сплавов создавал более устойчивую структуру с очень полезными механическими свойствами. Изучено изотермическое превращение бета-твердого раствора; получена зависимость „время-температура-превращение” для сплава с 39 ат. % циркония. Продукт превращения имеет в основном слоистую структуру и, как показано, перспективен в отношении высокой прочности при растяжении.

АДИАБАТИЧЕСКИЕ МОДУЛИ УПРУГОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
АЛЬФА-ЦИРКОНИЯ

Е. С. Фишер, С. Дж. Ренкен

Из измерений скоростей ультразвуковых волн методом сравнения фаз Мак Скимина были получены модули упругости альфа-циркония при 20°C. Для образцов с плотностью 6,505 г/см³ были вычислены следующие значения; они даются в единицах 10¹² дин/см²

$$\begin{aligned} C_{11} &= 1,435 \pm 0,002 \\ C_{12} &= 0,725 \pm 0,002 \\ C_{13} &= 0,654 \pm 0,002 \\ C_{33} &= 1,649 \pm 0,002 \\ C_{44} &= 0,3207 \pm 0,0003. \end{aligned}$$

СИСТЕМА $ZrAl_2$ - UAl_2

Т. Нетцов, Э. Стиб, И. Эллинхауз

Путем применения микрографии, термического анализа и рентгенографии было установлено строение псевдобинарной диаграммы состояния $ZrAl_2$ - UAl_2 . Было найдено, что она представляет собой простую эвтектическую систему с эвтектической точкой при 10 ат. % U и 1440 ± 10°C.

$ZrAl_2$ не образует твердого раствора с ураном, однако UAl_2 может растворять до 22,5 ат. % Zr. При этом размеры ячейки UAl_2 уменьшаются с 7,7475 кХ до 7,575 кХ.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ МОНОКАРБИД УРАНА ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Дж. Барта, Г. Бриггс, Дж. Уайт

Были определены диаграммы состояния для систем UC-Cr, UC-Fe, UC-Ni, UC-UFe₂. Не было обнаружено доказательств растворимости в твердом состоянии в системах UC-Cr, UC-Fe и UC-UFe₂; это — простые бинарные эвтекти-

ческие системы. Система UC-Ni оказывается более сложной, полученные результаты свидетельствуют о существовании как двойных, так тройных эвтектик.

AUTHOR INDEX

- AMBLER, J. F. R. and G. F. SLATTERY, New metallographic techniques for the examination of uranium, uranium alloys and uranium dioxide 90
- ASHWORTH, D. R., *see* HEDLEY
- BARNES, R. S., *see* RICH
- BARTA, J., G. BRIGGS and J. WHITE, Phase diagrams of uranium monocarbide-transition metal systems 322
- BASTIEN, P. et P. POINTU, A propos de la lettre de A. Moore sur l'amélioration des propriétés mécaniques du béryllium commercial par traitements thermiques (Letter to the Editors) 113
- BEAUDIER, J., G. DONZÉ et G. CABANE, Conservation de germes de phase α en phase β dans l'uranium faiblement allié 325
- BISSON, ANDRÉ et HENRI FRISBY, Observation au microscope électronique des porosités, des inclusions de carbone et des dislocations dans l'oxyde de béryllium fritté sous charge . . 133
- BRIGGS, G., *see* BARTA
- BRINKMAN, J. A., A. SOSIN and A. GRENALL, An interpretation of electron microscope observations in neutron-irradiated copper and gold (Letter to the Editors) 332
- BROWN, A. and D. HARDIE, The effect of dissolved oxygen on the terminal solubility of hydrogen in alpha-zirconium (Letter to the Editors) 110
- BUTCHER, B. R., D. C. MINTY, K. E. G. MEREDITH and H. STRONG, Grain shapes in quenched uranium 100
- CABANE, G., *see* BEAUDIER
- CARNIGLIA, S. C. and J. E. HOVE, Fabrication and properties of dense beryllium oxide . . . 165
- CLARKE, F. J. P. and J. WILLIAMS, Aspects of irradiation damage in beryllium oxide . . 121
- CLARKE, F. J. P., G. TAPPIN and T. K. GHOSH, Some irradiation induced property changes in beryllium oxide 125
- DONZÉ, G., *see* BEAUDIER
- DÜRRSCHNABEL, WOLFGANG, *see* GEBHARDT
- ELLINGHAUS, IRMGARD, *see* PETZOW
- ELSTON, J. et C. LABBE, Effet des traitements thermiques et de l'irradiation par les neutrons sur les propriétés physiques et mécaniques de l'oxyde de béryllium fritté sous charge 143
- EVANS, D. S. and G. V. RAYNOR, The solubility of zirconium in α -thorium 66
- FISHER, E. S. and C. J. RENKEN, Adiabatic elastic moduli of single crystal alpha zirconium 311
- FRISBY, HENRI, *see* BISSON
- GEBHARDT, ERICH, HANS-DIETER SEGHEZZI und WOLFGANG DÜRRSCHNABEL, Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. I Der elektrische Widerstand von Sauerstoffhaltigem Zirkonium 241
- GEBHARDT, ERICH, HANS-DIETER SEGHEZZI und WOLFGANG DÜRRSCHNABEL, Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. II Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion zwischen Zirkonium und Sauerstoff, sowie über die Konstitution des Systems Zirkonium-Sauerstoff 255
- GEBHARDT, ERICH, HANS-DIETER SEGHEZZI und WOLFGANG DÜRRSCHNABEL, Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. III Über das Rekristallisationsverhalten von Zirkoniumdrähten 269
- GHOSH, T. K., *see* CLARKE
- GREENBERG, SHERMAN, Zirconium alloys for use in superheated steam (Letter to the Editors) 334
- GREGG, S. J., R. J. HUSSEY and W. B. JEPSON, The high temperature oxidation of beryllium. Part V. In moist carbon dioxide and moist carbon monoxide 46
- GRENALL, A., Electron microscope observations of fast neutron damage in gold films (Letter to the Editors) 329
- GRENALL, A., *see* BRINKMAN
- GRIFFITHS, L. B., The arcing behaviour of metals in contact with a low energy hydrogen plasma 30
- GRIFFITHS, L. B., The effect of irradiation and post irradiation annealing on the electrical resistivity of uranium monocarbide (Letter to the Editors) 336
- HARDIE, D., *see* BROWN
- HART, R. K. and W. E. RUTHER, The morphology of surface reaction products on aluminum 272
- HEDLEY, J. A. and D. R. ASHWORTH, Imperfections in natural graphite 70
- HONEYCOMBE, R. W. K., *see* JOHNSON
- HOVE, J. E., *see* CARNIGLIA
- HUSSEY, R. J., *see* GREGG
- JACQUET, P. A., Etude métallographique des filaments structuraux ("structural stringers") dans le zircaloy-2 1

- JEPSON, W. B., *see* GREGG
- JOHNSON, R. H. and R. W. K. HONEYCOMBE, The solid solubility of zirconium in α -thorium 59
- JOHNSON, R. H. and R. W. K. HONEYCOMBE, The structure and heat treatment of some thorium-zirconium alloys 295
- JONES, J. W. S., *see* WILLIAMS
- JUSTUSSON, W. M., Transformation kinetics of gamma-phase uranium-molybdenum-niobium alloys 37
- KRAMER, DAVID, Finely dispersed phases in uranium-molybdenum ternary alloys . . . 281
- LABBE, C., *see* ELSTON
- LAWRANCE, J. J. and D. J. O'CONNOR, Some studies of gas evolution from graphite and uraniumoxide/graphite compacts at temperatures up to 1250° C 79
- LEHMANN, J., Phases monocliniques dans les alliages uranium-molybdène 218
- MEREDITH, K. E. G., *see* BUTCHER
- MINTY, D. C., *see* BUTCHER
- O'CONNOR, D. J., *see* LAWRANCE
- PAWELSKI, B., *see* STOBO
- PETZOW, GÜNTHER, SIEGFRIED STEEB und IRMGARD ELLINGHAUS, Das System $ZrAl_2$ - UAl_2 . . . 316
- POINTU, P., *see* BASTIEN
- PORNEUF, A., Microscopies optique et électronique du bioxyde d'uranium fritté 200
- PUGH, S. F., Swelling in alpha uranium due to irradiation (Review Article) 177
- RAYNOR, G. V., *see* EVANS
- RENKEN, C. J., *see* FISHER
- RICH, J. B., G. P. WALTERS and R. S. BARNES, The mechanical properties of some highly irradiated beryllium 287
- RUTHER, W. E., *see* HART
- SEGHEZZI, HANS-DIETER, *see* GEBHARDT
- SLATTERY, G. F., *see* AMBLER
- SOSIN, A., *see* BRINKMAN
- STEEB, SIEGFRIED, *see* PETZOW
- STOBO, J. J. and B. PAWELSKI, The relationship between irradiation growth and other properties of alpha-uranium (Letter to the Editors) 109
- STRONG, H., *see* BUTCHER
- TANGRI, K. and G. I. WILLIAMS, Metastable phases in the uranium-molybdenum system and their origin 226
- TAPPIN, G., *see* CLARKE
- WALTERS, G. P., *see* RICH
- WHITE, J., *see* BARTA
- WILLIAMS, G. I., *see* TANGRI
- WILLIAMS, J. and J. W. S. JONES, Thermal etching of beryllium (Letter to the Editors) 234
- WILLIAMS, J., *see* CLARKE

BOOK REVIEWS

- Directory of Nuclear Reactors. Vol. 3 – Research, Test and Experimental Reactors (Supplement to Vol. 2) (R. W. CAHN) 339
- FROST, B. R. T. and M. B. WALDRON, Nuclear Reactor Materials (R. W. CAHN) 338
- GLUECKAUF, E., (ed.) Atomic Energy Waste – Its Nature, Use and Disposal (R. W. CAHN) . . . 338
- JONES, H., The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals (J. T. WABER) 340
- MACINTOSH, A. B. and T. J. HEAL (ed.) Materials for Nuclear Engineers (R. W. CAHN) . . . 338
- Nuclear Reactor Containment Buildings and Pressure Vessels (Proceedings of a Symposium held at the Royal College of Science and Technology) (R. W. CAHN) 338
- TAUBE, M., Technology of Irradiated Nuclear Fuels (T. B. MASSALSKI) 340
- THOMAS, D. E. et E. T. HAYES, (éditeurs), The Metallurgy of Hafnium (P. LACOMBE) . . . 337
- VAN BUEREN, H. G., Imperfections in Crystals (J. D. ESHELBY) 116
- WILKINSON, W. D., Extraction and Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys (P. LACOMBE) 115

SUBJECT INDEX

Alloys (*Constitution*)

Etude métallographique des filaments structuraux ("structural stringers") dans le zircaloy-2, P. A. JACQUET	1
Transformation kinetics of gamma phase uranium-molybdenum-niobium alloys, W. M. JUSTUSSON . .	37
The solid solubility of zirconium in α -thorium, R. H. JOHNSON and R. W. K. HONEYCOMBE	59
The solubility of zirconium in α -thorium, D. S. EVANS and G. V. RAYNOR	66
The effect of dissolved oxygen on the terminal solubility of hydrogen in alpha-zirconium (Letter to the Editors), A. BROWN and D. HARDIE	110
Phases monocliniques dans les alliages uranium-molybdène, Mme J. LEHMANN	218
Metastable phases in the uranium-molybdenum system and their origin, K. TANGRI and G. I. WILLIAMS	226
Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. II Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion zwischen Zirkonium und Sauerstoff, sowie über die Konstitution des Systems Zirkonium-Sauerstoff, E. GEBHARDT, H. SEGHEZZI und W. DÜRRSCHNABEL	255
Finely dispersed phases in uranium-molybdenum ternary alloys, D. KRAMER	281
The structure and heat treatment of some thorium-zirconium alloys, R. H. JOHNSON and R. W. K. HONEYCOMBE	295
Das System $ZrAl_2$ - UAl_3 , G. PETZOW, S. STEEB und I. ELLINGHAUS	316
Phase diagrams of uranium monocarbide-transition metal systems, J. BARTA, G. BRIGGS and J. WHITE	322

Alloys (*Properties and Preparation*)

Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. I Der elektrische Widerstand von sauerstoffhaltigem Zirkonium, E. GEBHARDT, H. SEGHEZZI und W. DÜRRSCHNABEL	241
Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. III Über das Rekristallisationsverhalten von Zirkoniumdrähten, E. GEBHARDT, H. SEGHEZZI und W. DÜRRSCHNABEL	269
Zirconium alloys for use in superheated steam (Letter to the Editors), S. GREENBERG	334

Beryllium

The high temperature oxidation of beryllium. Part V. In moist carbon dioxide and moist carbon monoxide, S. J. GREGG, R. J. HUSSEY and W. B. JEPSON	46
A propos de la lettre de A. Moore sur l'amélioration des propriétés mécaniques du béryllium commercial par traitements thermiques (Lettre aux Rédacteurs), P. BASTIEN et P. POINTU	113
Thermal etching of beryllium (Letter to the Editors), J. WILLIAMS and J. W. S. JONES	234
The mechanical properties of some highly irradiation beryllium, J. B. RICH, G. P. WALTERS and R. S. BARNES	287

Beryllia

Aspects of irradiation damage in beryllium oxide, F. J. P. CLARKE and J. WILLIAMS	121
Some irradiation induced property changes in beryllium oxide, F. J. P. CLARKE, G. TAPPIN and T. K. GHOSH	125
Observation au microscope électronique des porosités, des inclusions de carbone et des dislocations dans l'oxyde de béryllium fritté sous charge, A. BISSON et H. FRISBY	133
Effet des traitements thermiques et de l'irradiation par les neutrons sur les propriétés physiques et mécaniques de l'oxyde de béryllium fritté sous charge, J. ELSTON et C. LABBE	143
Fabrication and properties of dense beryllium oxide, S. C. CARNIGLIA and J. E. HOVE	165

Ceramics

Some studies of gas evolution from graphite and uraniumoxide/graphite compacts at temperatures up to 1250° C, J. J. LAWRENCE and D. J. O'CONNOR	79
---	----

New metallographic techniques for the examination of uranium, uranium alloys and uranium dioxide, J. F. R. AMBLER and G. F. SLATTERY	90
Aspects of irradiation damage in beryllium oxide, F. J. P. CLARKE and J. WILLIAMS	121
Some irradiation induced property changes in beryllium oxide, F. J. P. CLARKE, G. TAPPIN and T. K. GHOSH	125
Observation au microscope électronique des porosités, des inclusions de carbone et des dislocations dans l'oxyde de béryllium fritté sous charge, A. BISSON et H. FRISBY	133
Effet des traitements thermiques et de l'irradiation par les neutrons sur les propriétés physiques et mécaniques de l'oxyde de béryllium fritté sous charge, J. ELSTON et C. LABBE	143
Fabrication and properties of dense beryllium oxide, S. C. CARNIGLIA and J. E. HOVE	165
Microscopies optique et électronique du bioxyde d'uranium fritté, A. PORNEUF	200
Phase diagrams of uranium monocarbide-transition metal systems, J. BARTA, G. BRIGGS and J. WHITE	322
The effect of irradiation and post irradiation annealing on the electrical resistivity of uranium monocarbide (Letter to the Editors), L. B. GRIFFITHS	336

Compatibility and Corrosion (*including Oxidation*)

The high temperature oxidation of beryllium. Part V. In moist carbon dioxide and moist carbon monoxide, S. J. GREGG, R. J. HUSSEY and W. B. JEPSON	46
Some studies of gas evolution from graphite and uraniumoxide/graphite compacts at temperatures up to 1250° C, J. J. LAWRANCE and D. J. O'CONNOR	79
The morphology of surface reaction products on aluminium, R. K. HART and W. E. RUTHER	272
Zirconium alloys for use in superheated steam (Letter to the Editors), S. GREENBERG	334

Elastic Properties

Adiabatic elastic moduli of single crystal alpha zirconium, E. S. FISHER and C. J. RENKEN	311
---	-----

Electrical Breakdown

The arcing behaviour of metals in contact with a low energy hydrogen plasma, L. B. GRIFFITHS	30
--	----

Electron Microscopy

An interpretation of electron microscope observations in neutron-irradiated copper and gold (Letter to the Editors), J. A. BRINKMAN, A. SOSIN and A. GRENALL	332
The effect of irradiation and post irradiation annealing on the electrical resistivity of uranium monocarbide (Letter to the Editors), L. B. GRIFFITHS	336

Graphite

Imperfections in natural graphite, J. A. HEDLEY and D. R. ASHWORTH	70
Some studies of gas evolution from graphite and uraniumoxide/graphite compacts at temperatures up to 1250° C, J. J. LAWRANCE and D. J. O'CONNOR	79

Irradiation Damage (*Theory and Experiment*)

The relationship between irradiation growth and other properties of alpha-uranium (Letter to the Editors), J. J. STOBO and B. PAWELSKI	109
Aspects of irradiation damage in beryllium oxide, F. J. P. CLARKE and J. WILLIAMS	121
Some irradiation induced property changes in beryllium oxide, F. J. P. CLARKE, G. TAPPIN and T. K. GHOSH	125
Effet des traitements thermiques et de l'irradiation par les neutrons sur les propriétés physiques et mécaniques de l'oxyde de béryllium fritté sous charge, J. ELSTON et C. LABBE	143
Swelling in alpha uranium due to irradiation (Review article), S. F. PUGH	177
The mechanical properties of some highly irradiation beryllium, J. B. RICH, G. P. WALTERS and R. S. BARNES	287

- An interpretation of electron microscope observations in neutron-irradiated copper and gold (Letter to the Editors), J. A. BRINKMAN, A. SOSIN and A. GRENALL 329
- The effect of irradiation and post irradiation annealing on the electrical resistivity of uranium monocarbide (Letter to the Editors), L. B. GRIFFITHS 336
- Electron microscope observations of fast neutron damage in gold films (Letter to the Editors), A. GRENALL 329

Mechanical Properties

- A propos de la lettre de A. Moore sur l'amélioration des propriétés mécaniques du béryllium commercial par traitements thermiques (Lettre aux Rédacteurs), P. BASTIEN et P. POINTU 113
- The mechanical properties of some highly irradiation beryllium, J. B. RICH, G. P. WALTERS and R. S. BARNES 287

Metallographic Techniques

- New metallographic techniques for the examination of uranium, uranium alloys and uranium dioxide, J. F. R. AMBLER and G. F. SLATTERY 90
- Thermal etching of beryllium (Letter to the Editors), J. WILLIAMS and J. W. S. JONES 234

Microstructure

- Etude métallographique des filaments structuraux ("structural stringers") dans le zircaloy-2, P. A. JACQUET 1
- Imperfections in natural graphite, J. A. HEDLEY and D. R. ASHWORTH 70
- Grain shapes in quenched uranium, B. R. BUTCHER, D. C. MINTY, K. E. G. MEREDITH and H. STRONG 100
- Observation au microscope électronique des porosités, des inclusions de carbone et des dislocations dans l'oxyde de béryllium fritté sous charge, A. BISSON et H. FRISBY 133
- Microscopies optique et électronique du bioxyde d'uranium fritté, A. PORNEUF 200
- Thermal etching of beryllium (Letter to the Editors), J. WILLIAMS and J. W. S. JONES 234
- The morphology of surface reaction products on aluminium, R. K. HART and W. E. RUTHER 272
- The structure and heat treatment of some thorium-zirconium alloys, R. H. JOHNSON and R. W. K. HONEYCOMBE 295
- Conservation de germes de phase α en phase β dans l'uranium faiblement allié, J. BEAUDIER, G. DONZÉ et G. CABANE 325
- An interpretation of electron microscope observations in neutron-irradiated copper and gold (Letter to the Editors), J. A. BRINKMAN, A. SOSIN and A. GRENALL 332

Phase Transformations

- Transformation kinetics of gamma-phase uranium-molybdenum-niobium alloys, W. M. JUSTUSSON 37
- Grain shapes in quenched uranium, B. R. BUTCHER, D. C. MINTY, K. E. G. MEREDITH and H. STRONG 100
- The structure and heat treatment of some thorium-zirconium alloys, R. H. JOHNSON and R. W. K. HONEYCOMBE 295
- Conservation de germes de phase α en phase β dans l'uranium faiblement allié, J. BEAUDIER, G. DONZÉ et G. CABANE 325

Recrystallisation

- Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. III Über das Rekristallisationsverhalten von Zirkoniumdrähten, E. GEBHARDT, H. SEGHEZZI und W. DÜRRSCHNABEL 269

Thorium Alloys

- The solid solubility of zirconium in α -thorium, R. H. JOHNSON and R. W. K. HONEYCOMBE 59
- The solubility of zirconium in α -thorium, D. S. EVANS and G. V. RAYNOR 66
- The structure and heat treatment of some thorium-zirconium alloys, R. H. JOHNSON and R. W. K. HONEYCOMBE 295

Uranium and Uranium Alloys

Transformation kinetics of gamma-phase uranium-molybdenum-niobium alloys, W. M. JUSTUSSON . .	37
New metallographic techniques for the examination of uranium, uranium alloys and uranium dioxide, J. F. R. AMBLER and G. F. SLATTERY	90
Grain shapes in quenched uranium, B. R. BUTCHER, D. C. MINTY, K. E. G. MEREDITH and H. STRONG	100
The relationship between irradiation growth and other properties of alpha-uranium (Letter to the Editors), J. J. STOBO and B. PAWELSKI	109
Swelling in alpha uranium due to irradiation (Review article), S. F. PUGH	177
Phases monocliniques dans les alliages uranium-molybdène, Mme J. LEHMANN	218
Metastable phases in the uranium-molybdenum system and their origin, K. TANGRI and G. I. WILLIAMS	226
Das System $ZrAl_2$ - UAl_2 , G. PETZOW, S. STEEB und I. ELLINGHAUS	316
Conservation de germes de phase α en phase β dans l'uranium faiblement allié, J. BEAUDIER, G. DONZE et G. CABANE	325

Uranium Carbides

Phase diagrams of uranium monocarbide-transition metal systems, J. BARTA, G. BRIGGS and J. WHITE	322
The effect of irradiation and post irradiation annealing on the electrical resistivity of uranium monocarbide (Letter to the Editors), L. B. GRIFFITHS	336

Uranium Oxides

Some studies of gas evolution from graphite and uraniumoxide/graphite compacts at temperatures up to 1250° C, J. J. LAWRENCE and D. J. O'CONNOR	79
New metallographic techniques for the examination of uranium, uranium alloys and uranium dioxide, J. F. R. AMBLER and G. F. SLATTERY	90
Microscopies optique et électronique du bioxyde d'uranium fritté, A. PORNEUF	200

Zirconium and Zirconium Alloys

The solid solubility of zirconium in α -thorium, R. H. JOHNSON and R. W. K. HONEYCOMBE	59
The solubility of zirconium in α -thorium, D. S. EVANS and G. V. RAYNOR	66
The effect of dissolved oxygen on the terminal solubility of hydrogen in alpha-zirconium (Letter to the Editors), A. BROWN and D. HARDIE	110
Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. I Der elektrische Widerstand von sauerstoffhaltigem Zirkonium, E. GEBHARDT, H. SEGHEZZI und W. DÜRRSCHNABEL	241
Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. II Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion zwischen Zirkonium und Sauerstoff, sowie über die Konstitution des Systems Zirkonium-Sauerstoff, E. GEBHARDT, H. SEGHEZZI und W. DÜRRSCHNABEL	255
Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff. III Über das Rekristallisationsverhalten von Zirkonium-drähten, E. GEBHARDT, H. SEGHEZZI und W. DÜRRSCHNABEL	269
The structure and heat treatment of some thorium-zirconium alloys, R. H. JOHNSON and R. W. K. HONEYCOMBE	295
Zirconium alloys for use in superheated steam (Letter to the Editors), S. GREENBERG	334

DATE DUE

RENEWALS
996-2724

DEMCO 38-297